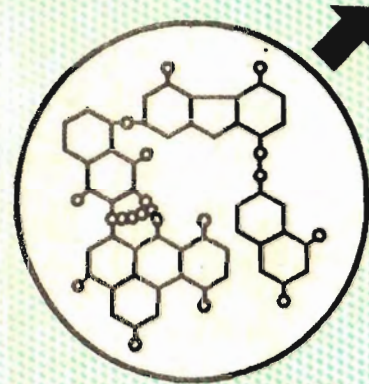
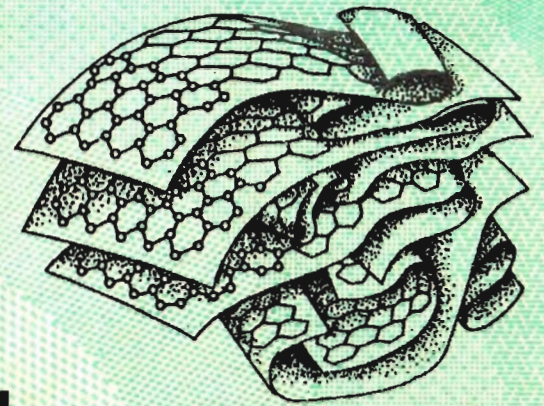


РФ

В.Б. ФЕНЕЛОНОВ

ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД



НОВОСИБИРСК-95

Фенелонов В.Б.

ПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД

Новосибирск
1995 г.

УДК 541.183 661.183.122
ББК 24.5 (Г 583.2)

Фенелонов В.Б.

Пористый углерод: Новосибирск: 1995. -518 с.: ил.

В монографии рассмотрены способы получения пористых углеродных материалов (ПУМ) из исходных углеродсодержащих компонентов различного происхождения, состава и структуры, методы регулирования структурно-геометрических характеристик ПУМ всех уровней, адсорбционные методы их исследования и перспективы использования.

Монография предназначена для научных сотрудников, аспирантов, инженеров и технологов, начинающих работать или работающих в области синтеза, исследования и применения пористых углеродных материалов (преимущественно в качестве адсорбентов и носителей катализаторов).

Монография содержит 518 стр., 50 таблиц, 67 рис., суммарное число библиографических ссылок 1211.

УДК 541.183 661.183.122
ББК 24.5 (Г 583.2)
©Институт катализа 1995

ПРЕДИСЛОВИЕ

Твердые пористые углеродные материалы (ПУМ) используются человечеством с древнейших времен. Это следует из описанного еще Гиппократом со ссылкой на древнеегипетские источники медицинского применения древесного угля. В настоящее время суммарное мировое производство ПУМ приближается к миллиону тонн в год и продолжает нарастать. Основной потребитель - системы адсорбционной очистки газовых и жидких сред, разделения и рекуперации их компонентов. Это направление использования непрерывно растет в связи с общей тенденцией перехода к безотходным технологиям, где роль углеродных адсорбентов исключительно важна. Расширяется и использование ПУМ в качестве гемосорбентов, носителей высокоселективных катализаторов тонкого органического синтеза и крупнотоннажного производства мономеров для синтеза полиуретанов, полиэфиров, нейлона и других современных полимеров, адсорбентов для хроматографии, хранения газов, материалов для электродов и электроаккумуляторов, современных углерод-углеродных композиционных материалов и т.д..

Этому способствует необычно широкий ассортимент материалов, из которых могут быть получены ПУМ - от древесины, каменных и бурых углей, торфа, косточек плодов и скорлупы орехов - до различных жидких и газообразных углеродсодержащих продуктов, включая твердые, жидкие и газообразные бытовые и промышленные отходы, которые путем соответствующей переработки могут быть превращены из важнейших источников загрязнения окружающей среды в высокоэффективные средства защиты той же среды от загрязнений.

Различным аспектам исследования и получения ПУМ посвящено огромное число публикаций, в том числе описывающих получение ПУМ из различных конкретных источников сырья. Но технология ПУМ в основном эмпирична, многие находки защищены патентами или являются фирменными секретами.

Данная работа по существу является первой попыткой широкого охвата всех известных и перспективных методов получения и использования ПУМ с выявлением общих закономерностей формирования их структурных и текстурных параметров всех уровней - от микроструктуры и микротекстуры (характерные размеры до нм) до макротекстуры (размеры мкм и более). Здесь по существу заложены основы инженерного конструирования ПУМ с заданными составом, текстурными, механическими и прочими характеристиками. В этом плане работа является новой, оригинальной и должна найти широкого читателя.

Монография состоит из шести глав.

В главе I рассмотрены общие структурные и текстурные характеристики ПУМ, начиная с атомного уровня, влияние sp , sp^2 и sp^3 гибридизации углерода на морфологию и состав первичных частиц, энергетику и состав поверхности. Здесь же рассмотрены современные методы классификации и моделирования текстуры, возможности подходов, основанных на теории перколяции, фракталов, компьютерные методы молекулярной динамики и Монте Карло, более кратко изложены современные физико-химические методы анализа состава и структуры ПУМ.

Глава II посвящена критическому анализу современных методов исследования поверхности и текстуры ПУМ, распределения элементов микро-, мезо- и макро текстуры, выделения активной поверхности. Основное внимание уделяется адсорбционным методам.

Содержание главы III - вопросы формирования текстуры ПУМ, получаемых при каталитическом и некаталитическом пиролизе различных твердых (в исходном состоянии) органических и неорганических материалов. Рассмотрены основные закономерности формирования на всех текстурных уровнях,

методы направленного создания систем с заданной геометрией и другими свойствами.

В главе IV рассмотрено формирование текстуры при некаталитическом пиролизе углеродсодержащих газов, получение пироуглерода и пироуглеродных покрытий, саж, углерод-минеральных композиций и т.д..

Глава V посвящена получению ПУМ при осаждении углерода на оксидных и металлических катализаторах. До недавнего времени зауглероживание катализаторов - обычный спутник многих процессов каталитической переработки органических соединений, рассматривалось лишь как крайне нежелательное побочное явление, одна из основных причин дезактивации катализаторов. Однако, направленное проведение коксования в оптимизированных условиях позволяет получать широкий ассортимент ПУМ с оригинальной текстурой: от различных « мозаичных » покрытий поверхности оксидных катализаторов, до разнообразных волокнистых форм углерода на металлических катализаторах с выходом 300 и более грамм углерода на грамм исходного катализатора. Такие углерод-минеральные или почти нацело углеродные пористые системы обладают рядом преимуществ и все чаще рассматриваются как перспективный путь синтеза новых ПУМ. Кроме того, каталитические эффекты можно использовать для направленного реконструирования геометрии ранее сформированных пористых систем, утилизация различных отходов и т.д..

Заключительная глава VI подытоживает результаты всей монографии. Здесь кратко обсуждаются перспективы создания новых форм ПУМ, общие механизмы направленного формирования их структурных и текстурных характеристик всех уровней с более подробным анализом путей получения углеродных молекулярных сит, базирующихся на новых материалах и инженерных технологиях, новых теоретических подходах. Рассмотрено многообразие вариантов использования ПУМ в задачах очистки и разделения газовых и жидких смесей, для аккумуляции энергии, в тепловых машинах и аккумуляторах, перспективы применения как носителей высокоселективных и стабильных катализаторов новых поколений, даны соответствующие классификации методов регулирования текстуры и путей использования ПУМ.

В целом данная работа представляет существенный вклад в теорию и практику конструирования пористых углеродных материалов разнообразного назначения, должна представлять значительный интерес для исследователей, технологов и инженеров, работающих в необъятной области физико-химии углеродных пористых систем и технологии.

ВВЕДЕНИЕ

Среди множества высокодисперсных и пористых систем, используемых в качестве адсорбентов, а также катализаторов, носителей, коагулянтов, ионообменников, пористых электродов и т.д., важное место занимают пористые углеродные материалы (далее для краткости - ПУМ). Их отличительные особенности: высокая специфическая удельная адсорбционная и каталитическая активность при достаточной стабильности в неокислительных средах, возможность варьирования удельной поверхности в диапазоне $0,1-10^3 \text{ м}^2/\text{г}$ и эффективного размера пор от ангстрем до сотен микрон, необычное многообразие исходных веществ, которые после соответствующей обработки могут быть превращены в активные углеродные материалы с заданными геометрическими характеристиками, широкий ассортимент форм конечного продукта - от порошка, гранул и блочных изделий до пленочных, волокнистых и тканых материалов¹⁻¹⁰).

Рассмотрим области применения ПУМ, начав с краткой исторической справки. Истоки практического их использования теряются в глубокой древности. Еще Гиппократ (400 лет до н.э.) со ссылкой на еще более древние египетские источники рекомендовал присыпать раны древесным углем для ускорения их заживления, им же описано применение угля для лечения уремии. Рекомендации по медицинскому использованию углей найдены в трудах Плиния Старшего, известны из древнейших документов тибетской, славянской и других народных фармакологий^{11,12}).

Зарождение научного понимания явления адсорбции вообще и на углях в частности датируется концом ХУШ века, когда независимо и практически одновременно появились три публикации: аббат Ф.Фонтана в 1777г.¹³) и К.Шееле в 1780г.¹⁴) описали поглощение газов древесным углем, а в 1785г. российский фармацевт и ученый Е.Е.Ловиц обнаружил способность таких углей обесцвечивать растворы виннокаменной и других кислот, а позже - очищать вино, спирт и питьевую воду (цит. по¹⁵).

В работах Ловица по адсорбции из растворов и начатых с 1814г. работах Н.Т.Сосюра по адсорбции газов¹⁶⁾ выполнены первые систематические научные исследования, предвосхитившие современные взгляды на сущность адсорбции из газовых и жидких сред. Современная технология производства активных углей в значительной степени базируется на патентах Р.В.Острейко (Германия, 1900-1901, цит. по¹⁾), в которых предложены методы «химической» и «физической» активации - термообработки исходных растительных материалов (древесины, торфа и др.) в присутствии катализаторов (хлоридов металлов) или окислителей (СО₂ и паров воды). Отметим, что термин «адсорбция», обозначающий в современной трактовке концентрирование одного или более компонентов у поверхности раздела фаз, впервые введен, по-видимому, Х.Кайзером в 1881г.¹⁷⁾, а термин «активированный» (активный) уголь - К.Д.Зелинским в 1915г.¹¹⁾.

До 1-ой мировой войны активные угли (главным образом древесный и костяной) использовались в основном для задач адсорбции из растворов (очистка сахарных сиропов, вина, воды и др.), но в ходе войны более актуальной стала разработка углей для противогазов. Инициатором таких работ был К.Д.Зелинский, предложивший наилучший до настоящего времени способ защиты от боевых отравляющих веществ - противогаз с активным углем.

Здесь экскурс в историю можно закончить, начинается современность, развиваемая суммарными усилиями ученых и технологов многих стран. Назовем лишь несколько имен, наиболее известных вкладом в науку об адсорбции: американцев Дж.В.Гиббса, И.Лэнгмюра и Т.Хилла, англичан лорда Кельвина, Ф.Лондона, Дж.Макбэна и Д.Эверетта, немцев Х.Фрейндлиха и Э.Гюккеля, голландца Дже Бура, венгров М.Поляни и С.Брунауэра, российских ученых М.Цвета, Н.А.Шилова, М.М.Дубинина, А.А.Жуховицкого, А.В.Киселева...^{2,7-11)}

Итак, острая необходимость в противогазах стала мощным стимулом развития ПУМ для задач газоочистки, стимулы сегодняшнего дня - экология воздушной и водной среды, медицина и фармацевтика, пищевая промышленность и сельское хозяйство, другие многочисленные задачи, которые в конечном итоге сводятся к извлечению, очистке, концентрированию или регулируемой дозировке различных компонентов в различных сре-

дах, а также задачам катализа, электрохимии, ионообмена, иммобилизации ферментов, фиксации и упрочнения полимеров и т.д.⁶⁻¹²⁾. В современном обширном ассортименте пористых тел углеродные адсорбенты, благодаря их универсальности, попрежнему занимают явно лидирующее положение.

В таблице 1 сопоставлена структура современного потребления активных углей в России и в США (по данным^{7,18)}).

Таблица 1. Структура потребления ПУМ в России и в США (в % от общего производства)

	Россия 1990г. ¹⁸⁾	США 1974 ⁷⁾	1990 ¹⁸⁾
пищевая промышленность	42,6%	22%	30%
очистка питьевой воды	4,7%	34%	23%
газоочистка	10%	26%	19%
медицина и фармацевтика	4,7%	18%	5,0%
технологическое использование	38%	-	23%

Из приведенных данных следует, например, что в России явно малая доля углей используется для задач экологии (газо- и водоочистка). Но для более полных оценок необходимо учесть и суммарное производство ПУМ.

По данным¹⁸⁾, в 1990г. фактический выпуск активных углей в России составлял 31 тыс.т (по оценкам¹⁹⁾ - 42 тыс.т). Для США и других стран мы располагали лишь данными⁷⁾, относящимися к середине 1974г.: суммарный выпуск углеродных адсорбентов в США - 127 тыс.т (из них 60% - порошкообразные угли, используемые преимущественно в пищевой промышленности и для водоочистки), в Японии - 40 тыс.т (62,5% - порошкообразные), в Западной Европе - 100 тыс.т (порошкообразные - 75%) и остальные страны (кроме СССР и Восточной Европы) - 2 тыс.т, т.е. половина известного мирового выпуска приходилась на США. В⁷⁾ также отмечено, что в 1968-1973 годах выпуск ПУМ в США практически удвоился, следовательно, тенденция к росту производства могла сохраняться и в последующие годы. Действительно, по⁵⁾ мировое производство ПУМ в 1978г. составило 561 тыс.т (а выпуск сажи достиг 4,2 миллиона т), т.е.

увеличилось почти в два раза по сравнению с приведенной в ⁷⁾ оценкой за 1974г. Учитывая отсутствие причин, вызывающих снижение роста производства ПУМ (более явны обратные тенденции), следует ожидать, что производство активных углей в США в 1990г. превышало 250-300 тыс.т в год, т.е. выпуск ПУМ на бывшей территории СССР в 1990г. составлял не более 10-15% от производства в США.

Вернемся к таблице 1. Крупнейшими потребителями ПУМ являются в совокупности пищевая промышленность и водоочистка (до 50% общего выпуска и основная часть негранулированных «порошкообразных» углей, т.е. углей с зернением до 0,8 мм⁵⁾). В пищевой промышленности угли используются для обесцвечивания и очистки сахарных сиропов и фруктовых соков, крахмальной патоки и «жидкого сахара», растительных жиров и масел, в виноделии - для удаления неприятных привкусов, корректировки качества пива, создания регулируемых газовых сред в овощехранилищах и т.д.^{7,11)}.

Значительный расход ПУМ на очистку питьевой воды в США и других промышленно-развитых странах связан с ограниченностью подземных источников чистой воды. В США до 80-90% потребления покрывается за счет поверхностных вод, которые в обязательном порядке подлежат комплексной очистке и стандартизации (удаление вредных веществ, улучшение органолептических показателей), включающих использование ПУМ. Применение ПУМ для очистки сточных вод осложняется проблемами регенерации угля, особенно острой при значительном объеме стоков. Однако, с середины 60-ых годов нарастает использование ПУМ для решения и этой задачи, зачастую в комбинации с биологическими и другими методами, где угли могут использоваться как для предварительного удаления особо токсичных примесей, так и для окончательной доочистки. Стадия регенерации здесь часто заменяется термическим или термокаталитическим сжиганием угля.^{6,7,11,20)}

Газоочистка на основе углей также может использоваться в комбинации с термокаталитическими, биологическими и другими методами и наиболее эффективна для задач глубокой очистки или рскуперации летучих растворителей^{20,21)}. В США по⁷⁾ до 7% производства формованных ПУМ расходуется на изготовление адсорбционных фильтров для бензобаков автомоби-

лей, предотвращающих потери топлива на испарение (с последующей десорбцией паров в воздух, поступающий в двигатель). ПУМ также широко используются для поглощения и выделения CS_2 , H_2S , SO_2 , CO_2 , удаления запахов, следов радиоактивных и канцерогенных веществ.

Развивается и древнейшая профессия ПУМ - их применение в медицине и фармацевтике - как в виде средств аппликационной терапии (используемых при внешних поражениях: ранах, язвах, ожогах), так и в виде энтеросорбентов (предназначенных для приема внутрь при лечении ряда видов аллергии, пищевых и химических токсикоинфекций, острых хронических заболеваний печени, почек, желудочно-кишечного тракта и т.д.)^{11,12,22,23)}. В 1964г. греческий врач-нефролог Гиппократ Ятцидис впервые провел гемосорбцию - прямую очистку крови больного в слое активного угля. Успешный исход этой и других операций дал мощный импульс для создания ряда специфических углеродсодержащих адсорбентов и способов удаления токсинов из крови (гемосорбция) и других жидких сред человеческого организма: из лимфы (лимфосорбция), плазмы (плазмосорбция), спинно-мозговой жидкости (ликворсорбция)^{12,22,23)}. В настоящее время эти методы успешно развиваются и все шире используются в клиниках многих стран (с начала 70-ых - в СССР - Ю.М.Лопухин, Р.Е.Кавецкий, Д.И.Стражеско, В.Г.Николаев и др.), особенно для оказания помощи в экстремальных ситуациях, и относятся к наиболее эффективным методам охраны внутренней среды человека²³⁾.

Применение ПУМ в фармацевтике связано также с процессами очистки и разделения в производстве ряда медикаментов и препаратов, например, фруктозы, инсулина, лактозы и др.¹¹⁾. Перспективно использование ПУМ в качестве носителя сильно действующих лекарственных препаратов, ферментов, витаминов с целью управления их действием (дозировки, времени нахождения в организме и т.д.).

Наконец, раздел «разное технологическое использование» включает потребление ПУМ в производстве катализаторов (до 2% общего производства активных углей в США по оценкам⁵⁾), противогазов, в современных экстракционно-сорбционных методах добычи золота, ртути и др. элементов, для тонкой очистки и разделения промежуточных компонентов в производстве полупроводников и других сверхчистых веществ, разделения

кислорода, азота и других газовых компонентов на углях с молекулярно-ситовыми свойствами при обычных температурах, в сельском хозяйстве - для защиты семян культурных растений от гербицидов, а также дозированного введения удобрений и других препаратов, наконец, в производстве сигаретных фильтров, в криогенной и вакуумной технике, производстве стройматериалов (как нерегенерируемый поглотитель паров, выделяющихся при эксплуатации строительных полимерных материалов) и т.д.

Этот явно неполный список, практически каждый год увеличивающийся (см. также анализ перспектив развития ПУМ в последней главе данной монографии), подтверждает общую тенденцию к росту производства ПУМ, непрерывному расширению их номенклатуры. Рациональная номенклатура должна включать широкий ассортимент ПУМ с разными технологическими и экономическими показателями. Так, необходимы относительно дешевые угли, получаемые, например, по упрощенным технологиям из отходов или недорогого сырья и предназначенные для «одноразового» использования (без дорогостоящей регенерации) - для очистки питьевой воды или некоторых промышленных выбросов с последующей их утилизацией как топливо. Другие угли «одноразового использования» необходимы для упомянутых выше задач сельского хозяйства, производства стройматериалов и т.д. Совершенно иные специфические требования к углям также практически одноразового действия, которые предназначены для задач гемосорбции или противогазов, здесь допустимы более дорогостоящие технологии. Свои специфические требования предъявляют задачи многоциклового использования (циклы адсорбции - регенерации) в системах очистки и разделения газов, в золотодобыче или производстве катализаторов. Наконец, особые требования к исходным материалам предъявляют производства ПУМ в виде волокон и пленок, открывающие новые возможности их эффективного использования, перекрывающие высокую себестоимость^{3,4,24-27}).

Возможность создания широкого ассортимента существенно облегчается разнообразием исходных углеродсодержащих материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы. В настоящее время основное сырье для промышленных методов получения ПУМ: древесные опилки, тощие некоксуемые каменные угли, бу-

рые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов (например, кокос) и фруктовые косточки (маслины, персика и др.), реже - лигнин, технический углерод (сажа) и т.д.¹). По⁹) 36% ПУМ производится из древесины, 28% - из каменных и 14% - из бурых углей, по 10% - из торфа и скорлупы кокосовых орехов. Однако, потенциально ПУМ могут быть получены из гораздо большего ассортимента твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ, многие из которых в настоящее время рассматриваются лишь как обременительные отходы производства. Так, активные угли с удовлетворительными характеристиками могут быть получены из отходов древесины и древесной коры, лигнина и сульфитных щелоков в целлюлозно-бумажном производстве, значительной части полимерных материалов, активного ила, накапливающегося в системах биологической очистки промышленных стоков, отходов нефтепереработки, попутных газов, бесполезно сжигаемых в факелах и т.д.^{28,29}).

К сожалению, в известных публикациях по синтезу и исследованию ПУМ отсутствует достаточно общий анализ закономерностей формирования текстуры ПУМ при широком варьировании исходных материалов и условий их переработки (см. например, монографии и обзоры^{1-11,27-33}). Одновременно следует отметить, что производство углеродных адсорбентов, катализаторов и носителей составляет относительно малую долю от суммарного производства твердых углеродных материалов, которые гораздо шире используются при изготовлении блоков для ядерных реакторов, электродов, футировки реакторов и теплообменников в металлургии и химии, в качестве пигментов и наполнителей в лакокрасочной, электротехнической и резиновой промышленности, для получения разнообразных смазочных материалов и т.д. (так, например, по⁵) только сажи производится на порядок больше, чем ПУМ для их суммарного потребления в качестве адсорбентов и катализаторов). С 60-ых годов интенсивно развивается новая многообещающая область - получение высокопрочных углеродных композитов, которые по многим удельным (на единицу массы) конструкционным свойствам существенно превосходят все другие известные материалы^{3,4,24,25,32,33}).

Исследования в области разработки перечисленных матери-

алов, во многих случаях являющихся малопористыми или практически непористыми, выявили многие стадии и механизмы, которые характерны для формирования и трансформаций структуры типичных ПУМ. Соответственно, эти результаты можно использовать и для установления закономерностей формирования структуры пористых углеродных материалов.

Цель данной работы - обобщение существующих представлений о механизмах формирования текстуры ПУМ. Рассмотрены следующие основные типы ПУМ и условия их формирования:

а) активные угли и коксы, получаемые пиролизом различных твердых углеродсодержащих соединений естественного или искусственного происхождения (включая угли, древесину, пеки, синтетические полимеры, скорлупу орехов и т.д.);

б) активные угли на основе пиролитического углерода, получаемые пиролизом углеродсодержащих в газовой фазе с осаждением на инертные подложки-носители, в том числе пористые углеродные и минеральные носители;

в) ПУМ, получаемые разложением карбидов и других подобных соединений углерода;

г) разновидности «каталитического углерода» или кокса, получаемые при разложении углеродсодержащих соединений на металлических и оксидных катализаторах;

д) новые синтетические формы ПУМ типа фуллеренов, углеродных нанотрубок и т.д.

Основная задача данной работы - выявление общих физико-химических механизмов формирования текстуры ПУМ из твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих материалов разного происхождения, в том числе из разнообразных углеродсодержащих отходов производства. Работа посвящена именно формированию текстуры, под которой подразумевается совокупность структурно-геометрических характеристик пористого пространства и каркаса твердой фазы ПУМ на надатомном уровне. Детальная атомная структура, которая для различных конкретных систем более индивидуальна и менее поддается обобщениям, как и детализация соответствующих химических процессов, привлекается лишь по мере необходимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. -Л.: Химия, -1984. -216с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, -1984. -306с.
3. Конкин А.А. Углеродные и другие паростойкие и волокнистые материалы. -М.: Химия, 1974. -376с.
4. Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. -М.: Энергия, -1979. -320с.
5. Стайлс Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. -М.: Химия, -1991. -240с.
6. Juntgen H. -Fuel. -1986. -V 65. -N10, -p.1436-1449
7. Juntgen H. -Carbon. -1977. V 15. -N5. -p.273-283
8. Porous Carbon Solids. -London -N-4.: Acad, Press, 1968, -p.314.
9. Bansal P.Ch., Donnet J-B, Stoeckli F. Active Carbon. Marcell Dekker N.Y.: Elsevier. Co, 1988. -p.482.
10. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. -М.: ВАНЗ, 1972. -127с.
11. Тарковская И.А. Сто профессий угля. -Киев: Наукова думка, 1990. - 200с.
12. Николаев В.Г. Метод гемокарбоперфузии в эксперименте и в клинике. -Киев: Наукова думка, -1984. -360с.
13. Fontana F. -Memorie Mat. Fis. Soc. Ital. Sci. -1777. -V 1, -p.679.
14. Sheele C.W. -Chemical observation on Air and Fire. -1780, -p.182
15. Ловиц Т.Е. Избранные труды по Химии и химической технологии. - М: АН СССР. -1955.
16. De Saussure N.T. -Gilbert's Ann. -1814. -V 47. -p.113
17. Kayser H., -Wied Ann., -1881. -V 59. N1. -p.94.
18. Олонцев В.Ф., Мамонов О.В. -в сб. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. -Пермь, 1991. -3с.
19. Борисоглебский А.С., Федоров А.М. -там же. с.137
20. Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. Очистка газов в химической промышленности. -М.: Химия, 1991. -256с.
21. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров. -М.: Высшая школа, 1969.- 416с.

22. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активных углях. - Киев.: Наукдумка, -1979. -286с.
23. Лопаткин Н.А., Лопухин Ю.М. Эфферентные методы в медицине. -М.: Медицина, 1989. -352с.
24. Fitzer E. -Carbon. -1987.- V 25. -N1. -p.163-190
25. Fitzer E. -Carbon. -1989.- V 27. -N5. -p.621-645
26. Jsmail J.M.K. -Carbon. -1991. -V 29. -N6. -p.777-792
27. Перлин В.А., Фридман Л.И., Тарасова В.В. Углеволокнистые адсорбенты. -М.: НИИТЭХИМ. -1981, -36с.
28. Бутырин Г.М. Высокопористые углеродные материалы. -М.: Химия. -1976. -190с.
29. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. -Л.: Химия, -1982. -168с.
30. Кольшкн Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. -Л.: Химия, -1972. -56с.
31. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. -М.: Госхимиздат, -1935.
32. Мармер Э.Н. Углеродитовые материалы. -М.: Металлургия, -1973. -136с.
33. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. -М.: Наука, -1966.

Глава 1. ОБЩИЕ СТРУКТУРНЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПУМ

Термин «текстура» в данной работе используется в смысле, предложенном в работах школы де Бура (см.¹⁾, с.23-24) и соответствует определению текстуры как организации составляющих частей чего-то целого (где под «целым» подразумевается гранула, индивидуальное зерно в слое зерен или другое компактное изделие из ПУМ). Такая трактовка позволяет объединить одним термином структуру пористого пространства, каркаса твердой фазы, пространственное расположение и распределение по размерам всех компонентов, фаз и другие геометрические характеристики надатомного масштаба. Геометрические характеристики твердой фазы атомного масштаба будем называть атомной структурой или микроструктурой²⁾.

Пористое пространство в достаточно общем случае может быть представлено трехмерным лабиринтом, составленным из взаимосвязанных расширений (полостей) и сужений (горл) разного размера и формы. Для определенности будем полагать, что горла локализованы в наиболее узких местах сечений между соседними полостями (или полостью и внешней поверхностью зерна). Каркас твердой фазы также может быть представлен лабиринтом, в котором по аналогии с пористым пространством могут быть выделены расширения и сужения. В системах с корпускулярной структурой расширения каркаса легко отождествляются с частицами, а сужения - с местами их контактов. В губчатых системах выделение индивидуальных частиц и зон их контактов более условно, но для общности подхода также представляется полезным; к определению «первичных частиц» и зон их контактов в ПУМ мы вернемся в дальнейшем изложении.

Для удобства анализа текстурные составляющие могут быть условно разделены на несколько уровней³⁾:

а) Микроструктура (атомный уровень) - характеризует структуру первичных частиц, т.е. локальный состав и взаимное размещение атомов в частицах, степень их разупорядоченности и

дефектности размещения (диапазон размеров - порядка ангстрем);

б) Микротекстура (молекулярный и надмолекулярный уровень) - учитывает форму, размеры и локальное (ближайшее) размещение первичных текстурных элементов («первичных частиц») и пор между ними в масштабе порядка размеров первичных частиц (характерный диапазон - порядка нанометров);

в) Мезотекстура - характеризует взаимное размещение, форму и размеры агрегатов (ансамблей) частиц и пор между ними в масштабе характерных размеров $1-10^2$ нм;

г) Макротекстура - характеризует макронеоднородности порядка размера зерна (характерный диапазон размеров - от долей микрона до мм и более), включая неоднородности состава, мезотекстуры и пористости по радиусу зерна.

1.1 Микроструктура ПУМ

Рассмотрим некоторые наиболее существенные для целей данной работы особенности структуры углеродных материалов. Ключевыми моментами, определяющими их строение на микроструктурном уровне, являются химический состав и тип связей углеродных атомов.

Известно, что в основном состоянии атом углерода имеет электронную конфигурацию $1S^2 2S^2 2p^2$ с двумя неспаренными р-электронами. Но для углерода в большинстве соединений характерно образование четырех ковалентных связей, что обусловлено гибридизацией $2p$ и $2S$ электронов с образованием гибридных связей sp^3 , sp^2 или sp с разными энергетическими и геометрическими характеристиками. Так, при sp^3 гибридизации образуются четыре σ -связи с тетраэдрическим взаимным расположением («тетраэдрический углерод» по⁴⁾), в идеальном случае величина валентного угла между связями в этом случае равна $109^\circ,47$. При sp^2 гибридизации образуется одна π -связь и три σ -связи, располагающиеся в одной плоскости с валентным углом $\sim 120^\circ$ («тригональный углерод» по⁴⁾). Для sp -гибридизации характерно образование двух σ - и двух π -связей, располагающихся на одной линии (величина валентного угла $\sim 180^\circ$)⁴⁻⁶⁾.

Валентные углы и длины связей могут изменяться в некото-

ром диапазоне в зависимости от типов атомов или радикалов, окружающих атом углерода, но в целом тип связи предопределяет пространственную конфигурацию углеродосодержащего соединения. Так, простейшие молекулы с sp^3 связями типа алканов можно представить по Полингу⁴⁾ в виде тетраэдров, связанных вершинами (σ -связь C—C), которые могут более или менее свободно вращаться при неизменном значении валентного угла. В результате взаимных смещений отдельных фрагментов подобные молекулы при достаточно большой длине (например, полиэтилен) способны приобретать различные трехмерные конфигурации, образуя, например, запутанные клубки или структуры типа беспорядочно сложенного «складного метра». Замена атомов водорода на более сложные радикалы как и образование связей между отдельными фрагментами сопровождается появлением стерических и энергетических факторов, ограничивающих свободу вращения. Предельная фиксация атомов «тетраэдрического углерода» достигается в решетке алмаза. Однако, во всех случаях для углерода с sp^3 гибридизацией характерно образование трехмерных соединений.

Напротив, для соединений углерода с sp^2 гибридизацией (этилен, бензол, графит и др.) характерно плоское строение. В модели Полинга sp^2 связи соответствует общее ребро между двумя тетраэдрами, запрещающее их взаимное вращение. Поэтому, например, конденсация бензольных ядер в полиароматику (нафталин, антрацен, фенатрен и др.) сопровождается образованием преимущественно плоских олигомеров. Отметим, что делокализация π -электронов в ароматических соединениях (аренах), включая многие ароматические гетероциклы, объясняет их повышенную стабильность (обусловленную энергией резонанса по Полингу⁴⁾), специфическую реакционную способность и т.д.

Наконец, для молекул с sp -гибридизацией углерода характерна линейная форма (по Полингу они моделируются тетраэдрами с общей гранью). Такую структуру имеет ацетилен, кетен ($H_2C=C=CH_2$) или карбин⁷⁾, образованный линейными цепями полиинового ($-C\equiv C-C\equiv C-$) или кумуленового ($=C=C=C=$) типа.^А

С ростом размера плоских молекул (sp^2 гибридизация) при наличии межмолекулярной подвижности должна проявляться тенденция к самопроизвольной агрегации таких молекул в аг-

регаты типа «колоды карт»^{2,3}). Аналогично, линейные молекулы (sp -гибридизация) самопроизвольно образуют различные стержневидные агрегаты. В этих случаях снижение энтропии компенсируется снижением свободной энергии за счет образования вандерваальсовских и других межмолекулярных связей. В этом - одно из проявлений взаимосвязи атомной структуры и микротекстуры.

Но правила обычно имеют исключения, и, например, наличие только sp^2 гибридации - это необходимое, но недостаточное условие образования молекул плоской формы. Так, ортосочленение 5-9 и более ароматических ядер без образования связей между краевыми ядрами приводит к структурам спирального типа - полиглицинам или гелиценам⁶), проявляющим оптическую активность (возможны лево- и правовращающие изомеры). Подобная спиральность возможна для некоторых производных фенатрена и т.д.. Отметим, что образование таких соединений может способствовать развитию винтовых дислокаций в синтетических графитоподобных системах.

Еще более ярким примером возможного неплоского строения соединений углерода с sp^2 гибридизацией являются фуллерены и углеродные нанотрубки, открытие которых является наиболее важным событием в мире углерода конца XX века⁸⁻¹⁸).

Фуллерен C_{60} представляет собой замкнутую полую сферу (более строго - усеченный икосаэдр) диаметром $7,1 \text{ \AA}$, состоящую из 60 атомов углерода, соединенных в 20 гексагонов (6-членных углеродных колец) и 12 пентагонов (5-членных углеродных колец). При этом все пентагоны разделены гексагонами, атомы углерода находятся в состоянии, близком sp^2 форме, с малым вкладом sp^3 формы, напряжения изгиба связей минимальны, равномерно распределены по поверхности и компенсируются гораздо большей энергией резонанса (здесь возможно образование 12500 структур Кекуле¹⁸). В результате молекула фуллерена очень стабильна и способна выдерживать, как упругий шар, удары в 200 eV (в пределе до 1500 eV¹⁸).

Идея о возможности существования такой стабильной формы углерода независимо высказывалась во многих работах (напр.⁸⁻¹²), первые теоретические расчеты выполнены в работах^{11,12}). Экспериментально следы фуллерена обнаружены в сентябре 1985¹⁴⁻¹⁶), первый метод количественного синтеза и вы-

деления описан в^{17,19}).

Фуллерен получил свое название в честь американского архитектора Букмистера Фуллера, который ранее запатентовал и реализовал идею создания жестких конструкций почти сферической формы из комбинаций 6- и 5-угольных плоских элементов-гексагонов и пентагонов. В общем случае соотношение числа вершин V , граней F и ребер E в полиэдре подчиняется уравнению Эйлера

$$V + F - E = 2.0 \quad (1)$$

где в данном случае V - число атомов углерода, каждый из которых связан с 3 атомами, следовательно $E = (3/2)V$, (множитель 0,5 вводится для того чтобы каждую связь не считать дважды), поэтому $F = 2 + 0,5V$. Из теоремы Эйлера следует, что полиэдр любого размера может быть получен из системы, включающей произвольное число гексагонов и точно 12 пентагонов. Соответственно, в литературе описаны фуллерены состава C_n с $n=70, 76, 78$ и т.д. вплоть до «гигантских фуллеренов» с $n=240, 560, 960$ и т.д. с прекрасной квазиикосаэдрической формой¹³). Кроме того получены²⁰) фуллерены с «луковичной» структурой, состоящие из концентрично вложенных друг в друга (типа русской «матрешки») молекул с разными значениями n .

Необходимым условием искривления системы атомов углерода в преимущественно sp^2 форме является наличие пентагонов (колец C_5), а условием замыкания оболочки - наличие 12 пентагонов, разделенных гексагонами так, чтобы в пентагонах отсутствовали двойные связи^{21,22}). В теоретических работах²³) допускается также образование колец C_7, C_8 (и даже C_4 и C_9). Общее число таких аномальных колец (при произвольном числе гексагонов C_6) и образовании сфероидальной поверхности определяется соотношением:

$$N_5 - N_7 - 2N_8 = 12 \quad (2)$$

а для тороидальной (вогнутой) поверхности:

$$N_5 - N_7 - 2N_8 = 0 \quad (3)$$

где N_5, N_7, N_8 - число колец C_5, C_7, C_8 . При этом кольца типа C_5 «сворачивают», а C_7 и C_8 - «разворачивают» поверхность в противоположную сторону. В результате постулируется возможность образования большого числа стабильных структур с раз-

ной, но постоянной гауссовской кривизной, в том числе напоминающих, например, решетки цеолитов. По²³⁾ такие решетки должны быть даже более стабильны, чем фуллерен C_{60} .

Фундаментальное отличие фуллерена от графита - в наличии изолированных пентагонов (колец C_5) на поверхности полиэдра из гексагонов. По данным нейтронографии для фуллерена характерно два типа связей С—С: для атомов, входящих одновременно в состав колец C_5 и C_6 длина связи С—С в среднем равна 1,448 А, для атомов, входящих только в состав гексагонов, расстояние С—С равно 1,404 А. Диаметр молекулы C_{60} равен 7,1 А, при низких температурах C_{60} кристаллизуется с образованием простой кубической решетки, стабилизированной межмолекулярным взаимодействием. Выше 90 К молекулярное движение размораживается, молекулы C_{60} начинают смещаться (различия в энергиях достигает 11,4 меВ), при 260 К происходит фазовый переход первого рода с быстрой изотропной реориентацией и переходом к гранцентрированной кубической структуре. Постоянная решетка фуллерена C_{60} при 90-260 К 14.055-14.100 А, при 260-300 К — 14.14-14.17 А.

При получении фуллеренов (обычно - испарением графита в вольтовой дуге¹³⁾) одновременно часто образуются и полые углеродные нанотрубки, состоящие из 2-50 коаксиально вложенных цилиндрических графитоподобных слоев²⁴⁻²⁶⁾, диаметр цилиндрической полости 1-6 нм, длина трубок - до нескольких мкм. Конец такой трубки обычно закрыт пробкой, образованной фуллереновой структурой из колец C_5 и C_6 . Цилиндрическая поверхность трубок образована кольцами C_6 . Появление колец C_5 искривляет цилиндрическую поверхность, приводя к ее пережатую «пробкой», в то же время внедрение в систему гексагонов колец C_7 (гептагонов) приводит к искривлению в противоположном направлении с расширением трубки, изменением направления ее роста или образованием ступенек на поверхности^{26,27)}.

Не исключена возможность образования различных комбинированных структур, получаем, например, встраиванием трубок из гексагонов в фуллерены, нанотрубок с двумя закрытыми концами и более сложных сверхрешеток²³⁻²⁷⁾.

Таким образом, открытие и исследование фуллеренов и нанотрубок выявило дополнительный фактор, обуславливающий

неплоскую форму молекул преимущественно sp^2 гибризированной формой углерода. Этот фактор - внедрение циклов C_5 , C_7 и др. в систему гексагонов (циклов C_6).

В то же время многие гетероциклические соединения с sp^2 гибридизацией углерода имеют плоское строение (пиррол, тиофен, пиридин, фуран и др.⁶⁾).

1.2 Связь микроструктуры и текстуры ПУМ

Реальные процессы переработки различных углеродных материалов во многих случаях сводятся к удалению гетероатомов и части углерода, увеличению относительного содержания углерода в sp^2 форме. Конечная структура в той или иной степени приближается к структуре графита. Поэтому начнем анализ микротекстуры ПУМ с графита.

Особенности строения графита обусловлены sp^2 гибридизацией углерода. Соответственно, для графита характерна ориентация в плоские (базальные) слои (плоскость (0001)) с гексагональной упаковкой атомов в виде мозаики из гексагонов с межатомным расстоянием 1,415А (рис. 1а). В большинстве случаев слои упакованы по типу АВАВАВ... (с совпадающим расположением атомов через слой, гексагональная решетка). В некоторых модификациях происходит чередование слоев типа АВ-САВС..., но такая структура (ромбоэдрическая решетка) менее устойчива и при 2000-3000°С переходит в гексагональную²⁸⁾.

На рис. 1с показаны оси и важнейшие кристаллографические направления и грани, перпендикулярные базисной плоскости (0001), совпадающей с плоскостью рисунка. Это направление $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ соответствующая грань $[11\bar{2}1]$ имеет «кресловидные» впадины, образуемые при удалении гексагонов, и направление $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, которому соответствует «зигзагообразная» грань $[1011]$. Ось c перпендикулярна базисной плоскости (т.е. плоскости рисунка), оси a находятся в плоскости рисунка. Очевидно, что электронные конфигурации атомов углерода, расположенных в плоскости $[0001]$ и в «призматических» плоскостях $[10\bar{1}0]$ и $[11\bar{2}0]$, существенно различаются. По Полингу⁴⁾ каждая углерод-углеродная связь в базисной плоскости имеет приблизительно на 1/3 характер двойной связи, все связи насыще-

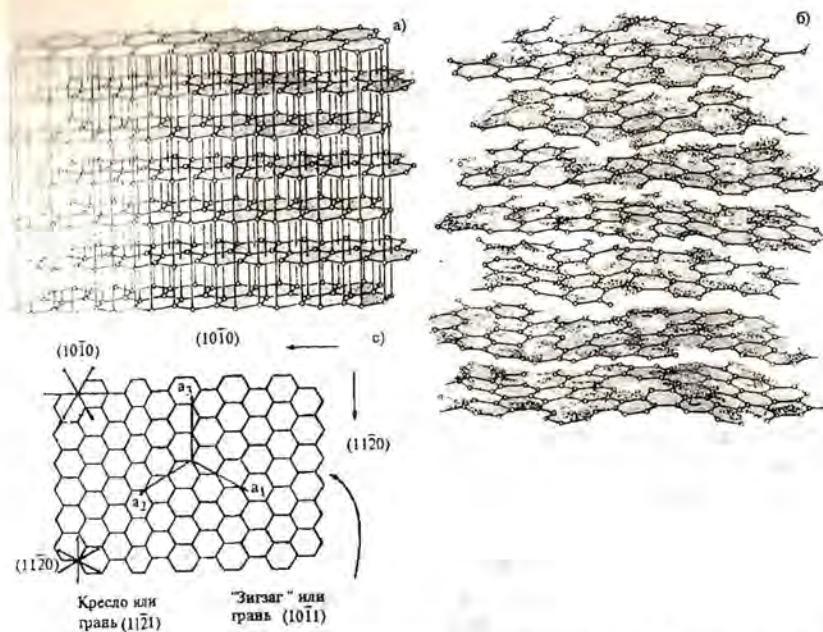


Рис. 1. Схема трехмерной регулярной решетки графита (а) и турбостратной структуры (б); (с) - изображение важнейших кристаллографических направлений графита, перпендикулярных базисной плоскости (последняя совпадает с плоскостью рисунка).

ны, энергия резонанса увеличивает устойчивость графита дополнительно на 42,4 кДж/моль, в результате он на 1,9 кДж/моль устойчивее, чем алмаз; в то же время атомы на «призматических» гранях не насыщены и поэтому проявляют большую химическую активность.

Наиболее существенной структурной особенностью является большое расстояние между слоями - 3,345А, более чем в два раза превышающее расстояние между атомами в слое (1,415А). По приведенным в²⁹⁾ оценкам энергия углерод-углеродных связей в слое и между слоями, равна, соответственно, 420-460 и 4,2-8,4 кДж/г-атом, причем слабая связь между слоями содержит признаки одновременно ван-дер-ваальсовской, металлической и ослабленной химической связи ковалентного типа.

Эта структурная особенность обуславливает анизотропию многих свойств графита. Так, теплопроводность по базисной

плоскости по²⁸⁾ изменяется в диапазоне 140-350 ккал/м ч °С, а в перпендикулярном направлении - на 1-2 порядка ниже, на 2-4 порядка отличаются значения электропроводности, резко различаются константы упругости и другие механические свойства²⁹⁾.

Подобная анизотропия позволяет рассматривать кристалл графита составленным из гигантских плоских полиароматических молекул, слабо связанных в пачки⁴⁾, объясняет возможность внедрения довольно крупных молекул Cl_2 , I_2 , Br_2 , IBr , CrO_2Cl_2 , $FeCl_3$ и др. в межслоевое пространство (эффект интерколяции^{30,31)}) и ряд других специфических свойств. Слабая связь между базисными слоями графита обуславливает его использование в качестве смазки, а также объясняет существование так называемых турбостратных структур и возможность их перехода при высокотемпературной обработке в графит.

Турбостратная структура (от лат. turbo - вихрь, закручивать и лат. stratum - слой, т.е. «закрученная структура» рис.1б), может быть получена из графитовой, если каждый его плоский слой повернуть под произвольным углом вокруг нормали к плоскости (т.е. вокруг оси С), и несколько увеличить расстояние между базисными плоскостями (в пределе по³²⁾ - до 3,44А вместо характерного для графита межслоевого расстояния $d_{002} = 3,345А$).

Этот термин введен Уорреном³¹⁾ первоначально для описания особенностей строения неграфитизированных термических саж. Используя метод РРА, Уоррен показал, что такая сажа имеет не аморфное строение, как считалось раньше, а образована гетерогенной смесью частиц, каждая из которых состоит из одного или нескольких базисных слоев графита, причем расстояние между слоями переменное^{31,32)}. В работах Уоррена и его последователей разработаны методики анализа структурных характеристик таких гетерогенных систем. Так, средний диаметр упорядоченной области L_a (в направлении а, т.е. в базисной плоскости) связан с шириной $V_{(hko)}$ двумерного рефлекса решетки уравнением

$$L_a = 1.84\lambda / V_{(hko)} \cos \Theta_{(hko)} \quad (4)$$

где λ - длина волны, Θ - дифракционный угол.

«Высота» упорядоченной области L_c (перпендикулярно базисной плоскости) определяется уравнением

$$L_c = 0.941\lambda/V_{(001)} \cos \Theta_{(001)}, \quad (5)$$

где $V_{(001)}$ - ширина соответствующего рефлекса, причем по³²⁾ обычно $L_c \leq L_a \leq 2L_c$ (но при $L_a \leq 50$ А численный коэффициент в уравнении (4) может несколько отличаться от 1.84, а при малых L_c величина константы уравнения Шеррера в (5) уже не постоянна и зависит от L_c). Средняя величина межплоскостного расстояния по³⁴⁾ связана с долей разупорядоченных слоев P уравнением:

$$d_{002} = 3.44 - 0.086(1 - P^2) \quad (6)$$

Бэкон³⁵⁾ модифицировал это уравнение для получения лучшего согласия при малых P к виду:

$$\begin{aligned} d_{002} &= 3.44 - 0.086(1-P) - 0.064P(1-P) = \\ &= 3.354 - 0.022P + 0.064P^2 \end{aligned} \quad (7)$$

По³⁴⁾ степень графитизации g (определяемая как доля упорядоченных слоев) связана с d_{002} соотношением (причем $g=P$):

$$g = (3.440 - d_{002})/0.086 \quad (8)$$

Предложен также ряд других структурных параметров (фактор анизотропии Бэкона, характеризующий ориентацию упорядоченных зон относительно выбранной плоскости и т.д.)³⁵⁻⁴²⁾ Кроме того, введенное Уорреном предельное значение межслоевого расстояния 3.44А по⁴²⁾ несколько занижено. Локальные значения d_{002} в турбостратных структурах по³⁴⁾ во многих случаях распределены в соответствии с нормальным распределением Гаусса, а величина среднеквадратичного смещения близка $\pm 0.003 d_{002}$. Отметим также, что истинная плотность таких систем ρ определяется соотношением:

$$\rho = 7.6035/d_{002} \quad (9)$$

определяемым из произведения значений ρ и d_{002} для графита ($\rho_{гр} = 2.267$ г/см³, $d_{002} = 3.354$ А).

Для турбостратных структур характерна (рис.1в) высокая степень дефектности базисных слоев с разрывами, вакансиями, включениями циклов C_5 и C_7 , между слоями возможны включения углерода (или целых кластеров), сохраняющих sp^3 гибридизацию за счет связи с водородом и другими гетероатомами,

различных примесей, связывающих «мостиков» из кислородных (эфирных), метиленовых ($-CH_2-$) или других групп и т.д.^{42,43)}.

Размеры упорядоченных областей L_c и L_a могут составлять единицы и доли нм, плотность ρ обычно изменяется в диапазоне 1,2-2,1 г/см³.

Высокотемпературная обработка при $T > 200$ К во многих случаях приводит к трансформации таких структур в графит с соответствующим выделением примесей, ростом значений L_c и L_a , плотности и т.д.^{37,38)}, хотя вероятность такого перехода зависит от прочности связи (степени фиксации) дефектных слоев.

Области с турбостратной структурой характерны для многих пористых и малопористых углеродных материалов.

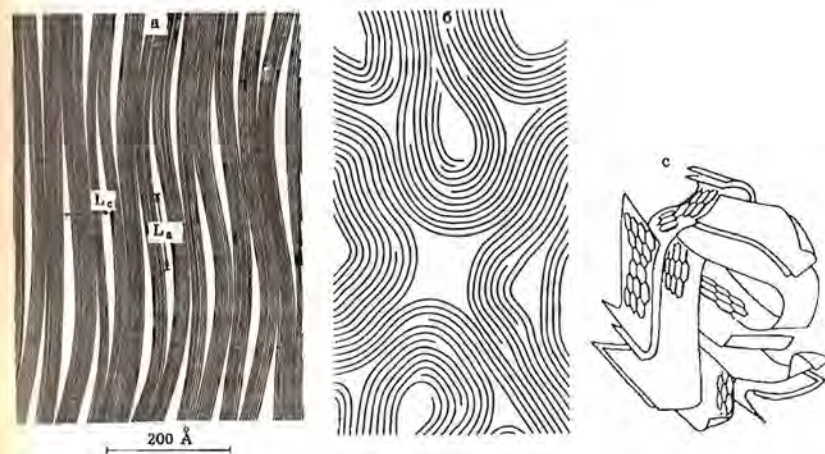


Рис. 2 Модель «пучка мятых лент» (а - продольное, в - поперечное сечение; L_c - «толщина» микрофибриллы, L_a - длина регулярно упакованной «пачки»), с - модель «комка мятой бумаги» (показана часть гексагонов).

На рис.2 в качестве примера показана (по³²⁾ структура углеродных волокон из целлюлозы или ПАН (полиакрилонитрила). Слои углерода с турбостратной структурой ориентированы вдоль оси волокна, образуя микрофибриллы. По длине и ширине микрофибриллы связаны переходящими из одной фибриллы в другую общими слоями, для них характерно ветвление, слияние ветвей и т.д. Такая текстура может быть названа фибриллярной (или ленточной) и моделироваться пучками из «негла-

женных» лент или гофрированных листов разного размера. Рентгенографический анализ позволяет выделить области с достаточно совершенной взаимной ориентацией слоев (упорядоченные кристаллические области - для краткости - УКО). Эти области показаны на рис.2, характерный размер L_3 (вдоль оси волокна) 5-10 нм и L_c (поперек волокна) 3-5 нм¹⁸). Микрофибриллы объединяются в более крупные образования - фибриллы, размеры и топология которых анализируется электронно-микроскопическими методами, их длина достигает 100 нм, поперечный размер 50-70 нм. Между микрофибриллами возможно образование микропор или тонких мезопор, форма и размеры которых определяются упаковкой фибрилл. По¹⁸ длина таких пор до 10^2 нм, ширина 1-2 нм. Незаполненные участки между фибриллами, в том числе образовавшиеся в результате термообработки, ответственны за образование более крупных мезо- и макропор.

Кроме показанной на рис.2б изотропной поперечной ориентации слоев, возможны также различные типы анизотропной ориентации¹⁹): например, круговая или цилиндрическая; ориентация только периферийной или центральной части волокна и различные их комбинации. При образовании сферических гранул, например, пироуглерода или сажи (см. главу 4) возможны соответствующие варианты сферической ориентации.

В рассмотренных выше примерах существует та или иная достаточно протяженная молекулярная ориентация турбостратных слоев. В то же время при исследовании многих термических саж, активных углей разного происхождения и других углеродных материалов обнаруживаются лишь отдельные двумерные упорядоченные области (УКО) ограниченных размеров в массе визуальное аморфного углерода. Так, по результатам комплексных прецизионных исследований, выполненных Оберлином с соавт. в⁴⁰ методами электронной микроскопии и дифракции, после термообработки при 973 К обнаружены УКО протяженностью ~1 нм, состоящие из 2-3 параллельно ориентированных дефектных турбостратных слоев. После термообработки при 1373 К размеры УКО возрастают до 3-7 нм, а их «толщина» - до 2-8 слоев при общем росте степени упорядоченности. Пространство между такими УКО во всех случаях заполнено визуальное аморфным углеродом. Однако, изменение фокусировки

электронного пучка, угла падения на исследуемые образцы, анализ фазоконтрастных и дифракционно-контрастных изображений позволяет выделять УКО и в остальных, казалось бы, полностью разориентированных участках. В конечном итоге авторы⁴⁰ показывают, что практически весь углерод связан в подобные УКО («первичные частицы»), взаимно разупорядоченная система которых заполняет все пространство твердой фазы. Между несоприкасающимися «частицами» обнаруживаются поры размером 4-10 нм (после термообработки при $T > 973$ К), а после активации при 1173 К - явно видимые щелевидные микропоры шириной 0,4-0,6 нм, возрастающей в ходе активности из-за выгорания отдельных слоев и частиц до 0,6-1,25 нм и более.

Суммарную структуру (текстуру) такой в целом разупорядоченной системы, состоящей из малых УКО, авторы моделируют плотно смятым куском бумаги, листы которой построены из мозаики углеродных колец-гексагонов (по нашему мнению лучше - смятыми вместе обрывками таких листов разного размера). Такая модель (рис. 2с) отражает изломанное и запутанное распространение практически непрерывной сети углеродных гексагонов. В целом атомы углерода имеют двумерную упорядоченность, входят преимущественно в состав 6-членных колец, но случайно образовавшиеся УКО с параллельной упаковкой нескольких слоев малой протяженности в целом размещены в пространстве случайно и неупорядоченно. В результате система в целом (макроскопически) изотропна, несмотря на наличие областей ближнего двумерного и, частично, трехмерного порядка.

К описанию этой модели можно добавить, что все изломы листов мозаики гексагонов обусловлены наличием на границах УКО «аморфного» углерода в sp^3 гибридной форме, 5 и 7-членных циклов²⁸), гетероатомов, а также разрывами связи углерод-углерод. Отдельные незаполненные складки и морщины в таких плотно упакованных клубках - это поры соответствующего размера. Выгорание отдельных гексагонов или целых слоев приводит к образованию микропор. Щелевидная форма последних обусловлена формой ограничивающих их плоских углеродных слоев. Места стыков отдельных УКО являются, очевидно, более реакционно активными, чем базальная грань

(подробнее - см. далее раздел 1.3), что также способствует образованию в таких местах микропор или входов в поры (горл пор).

Подобная модель может рассматриваться как обобщение ряда предложенных ранее моделей строения так называемых углеродных неграфитизируемых материалов (см. ниже), в том числе модели Франклин³³⁾, согласно которой такие материалы образованы хаотичной упаковкой турбостратных УКО, связанных аморфными прослойками, моделей^{41,42)} структуры стеклоуглерода в виде перепутанных лент (с турбостратной структурой) и др.^{28,42)}.

Принятое^{28,33)} разделение углеродсодержащих материалов на графитизируемые и неграфитизируемые основано на их способности переходить в графит в условиях термообработки при 2000-3000°C.

Типичные графитизируемые материалы имеют текстуру типа показанной на рис. 2а, где наличие турбостратной ориентации, простирающейся на значительные расстояния, способствует постепенному азимутальному повороту отдельных слоев до совмещения положений, соответствующих в пределе структуре графита (рис. 1а).

В типичных неграфитизируемых материалах зоны локальной упорядоченности (УКО) существенно меньше и размещены хаотично (рис. 2с), поэтому рост упорядоченности сопровождается образованием кристаллитов малого размера с сохраняющейся хаотичностью их взаимной упаковки. Кроме того, по³³⁾ возможность графитизации определяется типом связей между слоями или УКО ЗЛУ. По Касаточкину с сотр.⁴⁴⁾ в неграфитизируемых материалах ароматические слои «сшиты» термически прочными карбиновыми цепочками (sp-гибридизация углерода), а в графитизируемых - ван-дер-ваальсовскими связями или цепочками из sp³ гибридизированных форм углерода (см. о графитизации далее в главе 3).

В целом степень дезорганизованности структуры должна существенно зависеть от структуры веществ-предшественников и условий их трансформаций, а модели «пучка неглаженных лент», «комка мятой бумаги» и их различные комбинации позволяют описывать достаточно большое число ПУМ с разнообразной текстурой. Модель «комка бумаги» использована, например, в⁴⁵⁾ для описания текстуры активных углей разного происхождения.

Элементы слоисто-упорядоченной турбостратной структуры характерны и для ископаемых каменных углей, где часто обнаруживаются плоские («ламинлярные») слои из ароматических макромолекул. Средние размеры и степень упорядоченности таких «ламель» возрастает в ряду метаморфизма при переходе от сравнительно молодых бурых углей к битуминозным и далее антрацитовым⁴⁶⁾. В характерных примерах по^{46,47)} такие упорядоченные области имеют размеры 1-3 нм и состоят из 2 или более взаимоориентированных слоев, межслоевое расстояние изменяется в диапазоне 0,34-0,37 нм.

Рассмотренные сложности строения ПУМ разных типов на разных стадиях их развития могут быть систематизированы введением двух типов «первичных частиц». В системах, где трехмерная упорядоченность отсутствует, в качестве первичных частиц можно рассматривать отдельные плоские ароматические слои, состоящие из одного или нескольких гексагонов C₆ и обладающие в результате двумерной (2d) упорядоченностью. Их образование сопровождается появлением на рентгенограммах соответствующих рефлексов, относящихся к проявлению элементов базальной плоскости. По рекомендации Международного комитета по характеристикам и терминологии углеродных материалов⁴⁷⁾ такая «частица» может быть названа графеном (как производная от «графит» с характерной для полиароматических углеводородов (аренов) приставкой -ен, например: антрацен, фенантрен, нафтацен, пирен, хризен и т.д.).

Появление локальных зон трехмерной упорядоченности (УКО), состоящих из 2 и более параллельно ориентированных графенов, в том числе без строгой фиксации взаимного расположения атомов в соседних слоях (т.е. включая ориентации, соответствующие как турбостратным, так и графитным), можно отождествить с появлением «трехмерных первичных частиц», которые для краткости могут быть названы УКО (в⁴⁰⁾ они названы «BSU» - основными структурными единицами).

Далее соответствующие дву- или трехмерные первичные частицы объединяются во вторичные частицы-ленты в модели «мятых лент», более разупорядоченные упаковки в моделях «комка бумаги» и т.д.. Возможно выделение частиц 3 уровня (например, частиц исходного порошка, сформованного в гранулы) и т.д.. Соответственно, первичными могут быть названы поры

между первичными частицами, вторичными - между вторичными и т.д..

Рассмотрим теперь структуру поверхности первичных частиц.

1.3 Структура поверхности углеродных материалов, химическая активность разных граней

Поверхность углеродных материалов в общем случае энергетически неоднородна. Так, внешняя поверхность монокристаллов графита неизбежно должна быть составлена из энергетически неравноценных участков: базисной грани $[0001]$ с плотнейшей упаковкой атомов и более рыхло упакованных «призматических» граней: $(10\bar{1}0)$ с зигзагообразной поверхностью, образованной выступающими торцами гексагонов углерода, и $(11\bar{2}0)$ с седлообразными канавками, соответствующими незаполненным гексагонам (см. рис. 1с). При адсорбционных исследованиях⁴⁸⁾ базальная грань химически малоактивна и проявляет неспецифическую адсорбцию, призматические грани, наоборот, ненасыщены из-за обрыва гексагональных сеток и проявляют высокую химическую и специфическую адсорбционную активность (на базисной грани π -электроны делокализованы, на призматических - локализованы).

По данным⁴⁹⁾, полученным из теоретических оценок и анализа экспериментальных результатов, основанных на исследованиях чистых свежобразованных расколом в высоком вакууме поверхностей, при 300 К величина свободной поверхностной энергии Гиббса σ для базисной грани равна $0,135 \text{ Дж/м}^2$ и для призматических граней (в среднем) $\sim 4,8 \text{ Дж/м}^2$, т.е. отличаются в 35 раз. Это еще одно проявление анизотропии графита. Основанные на данных⁴⁹⁾ оценки показывают, что, например, для монокристаллического графита с поверхностью призматических граней, составляющей всего 10% от суммарной поверхности, суммарная поверхностная энергия на 79% определяется вкладом призматических граней. Поэтому движущая сила процесса графитизации в значительной степени обусловлена именно стремлением к сокращению поверхности призматических граней.

Из расчетов⁴⁹⁾ также следует, что значения избыточной поверхностной энергии базальной грани при температуре более

2500 К близки нулю или даже отрицательны, а поверхностная энергия призматических граней при этом изменяется мало и сохраняет достаточно большие положительные значения. Этим в⁴⁹⁾ объяснена легкость трансляций и вращения слоев при температурах графитизации, а также наблюдаемое иногда при этом самодиспергирование графита.

Результаты дальнейших исследований реакционной способности различных граней чистого графита рассмотрены в обзоре⁵⁰⁾. При электронномикроскопическом исследовании окисления графита молекулярным кислородом (1085-1145 К, $P_{O_2}=10 \text{ мм.рт.ст.}$) энергия активации на грани $[11\bar{2}0]$ составила $259+8 \text{ кДж/моль}$ (наблюдаемый порядок реакции 0.21), для грани $[10\bar{1}0]$ - $274+20 \text{ кДж/моль}$ (порядок 0.30). Соотношение скоростей реакций R, равно $R_{10\bar{1}0}/R_{11\bar{2}0} = 1.11-1.21$, подтверждает малые различия активности этих граней, несмотря на некоторые различия электронного состояния атомов углерода: по⁵¹⁾ атомы углерода в плоскости $[10\bar{1}0]$ могут переходить в двухвалентное состояние s^2p^2 , а некоторые связи в плоскости $[11\bar{2}0]$ по характеру приближаются к кумуленовым, т.е. sp^1 гибридованному состоянию. В то же время соотношение скоростей реакции в направлениях λ/σ (т.е. вдоль и поперек базисной плоскости) $R_{\lambda/\sigma} = 10^{12}$ (окисление в сухом воздухе при 50 мм рт ст. и $T=1123 \text{ К}$), для окисления в CO_2 при 1423 К $R_{\lambda/\sigma} > 10^{14}$, для смеси $Cl_2 + O_2$ при 1003 К $R_{\lambda/\sigma} = 10^{13}$. Эти результаты подтверждают огромные различия реакционной способности «призматических» и базисной граней.

Различия в реакционной способности граней графита практически исчезают лишь при окислении *атомарным* кислородом, образующимся в условиях высококачественного тлеющего разряда («холодной плазмы»)⁵²⁾.

Повышенная активность призматических граней при контакте с воздухом приводит к их быстрому насыщению с образованием поверхностных функциональных групп, обычно содержащих кислород и водород. Поэтому измерения свободной поверхностной энергии σ на воздухе или в жидкой среде приводят к существенно меньшим и менее различающимся для разных граней значениям. Так, по результатам измерений⁵³⁾, выполненным методом смачивания, величина σ углеродного материала с поверхностью, преимущественно образованной базисными гра-

ниями, изменялась в диапазоне 0,062-0,181 Дж/м² (меньшее значение V_0 получено для исходного материала, большее - для обработанного в окислительной плазме). Для материала с поверхностью, представленной преимущественно призматическими гранями, получены, соответственно, значения 0,069 и 0,047 Дж/м². После окислительной обработки вклад полярной составляющей для «базальной» поверхности - около 12%, для «призматической» - 80%, что свидетельствует о наличии значительного числа полярных групп, образовавшихся из-за адсорбции кислорода.

Близкие значения σ приведены в⁵⁴⁾, где в связи с исследованиями совместимости изделий из углерода с кровью измерены значения σ полированной поверхности пироуглерода, очищенной многократным кипячением в бензоле и спирте. Измерения с жидкостями, образующими разные контактные углы смачивания θ с углеродной поверхностью, дали величину $\sigma = 0,05$ Дж/м² при $\cos\theta = 1,0$, $\sigma = 0,065$ Дж/м² при $\cos\theta = 0,25$ и $\sigma = 0,07$ Дж/м² при $\cos\theta = 0,1$, после контакта с кровью величина σ снизилась до 0,028 Дж/м².

По⁵⁵⁾ значения σ для необработанных каменных углей (подвергались лишь сушке и полировке) мало зависят от ранга угля и изменяются в диапазоне 0,050-0,054 Дж/м² (измерения методом смачивания), т.е. близки нижним предельным значениям, полученным в⁵³⁾.

Химии поверхности углеродных материалов, составу и методам определения поверхностных функциональных групп посвящена обширная литература, что обусловлено огромным влиянием поверхностных комплексов на многие свойства углеродных материалов (см. например, обзоры и работы)^{45,55-65)}.

Для иллюстрации роли этих комплексов приведем несколько примеров из обзора Уолкера с соавт.⁵⁶⁾:

- отсутствие поверхностных кислородных комплексов резко интенсифицирует износ щеток электродвигателей, что показано экспериментально в условиях глубокого вакуума. Одно из возможных объяснений базируется на необходимости наличия таких комплексов для адсорбции паров воды, кластеры которой выполняют роль своеобразных возобновляемых прокладок, предотвращающих истирание щеток;
- наличие кислородных комплексов на поверхности сажи спо-

собствует образованию из нее прочных изделий без введения дополнительного связующего путем прессования и высокотемпературной обработки за счет сшивки графенов выделяющимися и вновь хемосорбирующимися при термообработке (1300К) кислородом;

- повышенное содержание кислорода в сажах, используемых для вулканизации резин, ускоряет старение изделий и поэтому нежелательно.

Влияние поверхностного состава на адсорбционные, каталитические свойства, смачиваемость и т.д. очевидно и будет рассмотрено далее.

Между тем, несмотря на многолетние многосторонние исследования поколений исследователей, многие свойства поверхностных комплексов, включая кислородные, остаются до сих пор дискуссионными. Подробные обзоры разных точек зрения и многих, в том числе несостоявшихся теорий даны в^{45,55-64)}. Далее в изложении этого вопроса будем в основном следовать монографии⁴⁵⁾.

В общем случае состав поверхностных функциональных групп определяется исходным составом и условиями обработки углеродного материала, многие из которых содержат в качестве гетероатомов водород, кислород, азот, серу и т.д.. В ходе обработки эти примеси могут реадсорбироваться на поверхности углеродного материала или захватываться из внешней среды. Сорбция кислорода происходит при контакте угля с воздухом даже при пониженных температурах, но особенно эффективна при 673-773 К. При $T < 600$ К хемосорбция O_2 происходит необратимо и практически без газовыделения⁵⁶⁾. Однако, по⁴⁵⁾ при 323-873 К кислород может десорбироваться в виде H_2O , при 573-973 К - в виде CO_2 и начиная с 773-873 К - в виде CO (вплоть до 1273 К по⁴⁵⁾ и даже до 1900 К по⁵⁶⁾). Водород хемосорбируется также прочно и не удаляется полностью даже при 1273 К⁴⁵⁾. Прочные комплексы образуют сера и азот.

Остановимся на поверхностных кислородсодержащих группах, обуславливающих кислотные и основные свойства поверхности (т.е. способность поглощать в первом случае преимущественно основания, а во втором - кислоты).

Известно, что кислотный или основной характер ПУМ раз-

вивается в результате окисления поверхности и зависит от пред- истории ПУМ и условий его окисления. ПУМ с кислыми свой- ствами, которые нейтрализуются сильными основаниями, обы- чно получают после высокотемпературного обезгаживания в ва- кууме или инертной среде с последующим контактом с кисло- родом в температурном диапазоне 473-973 К. Контакт с кисло- родом вне этого диапазона, т.е. при температурах ниже 473 К или выше 973 К обычно обеспечивает основной характер по- верхности ПУМ⁴⁵).

Оптимальная температура для развития кислотных свойств (поглощения максимальных количеств оснований) - около 673 К. Оптимизация температуры для реализации основных свойств остается не ясной. Кислотные функции ПУМ также усиливаются после обработки окислителем в жидкой или газо- образной фазе (например, HNO_3 , H_2O_2 и др.).

Для исследования состава и количества функциональных групп на поверхности углеродных материалов используются раз- личные физические и химические методы: нейтрализация кис- лотами и основаниями, термодесорбция, потенциометрия, ра- диометрическое титрование, прямой анализ в специфических химических реакциях, полярография, инфракрасная и рентге- новская фотоэлектронная спектроскопия и т.д. и т.п.. В ре- зультате этих исследований относительно подробно изучены кислотные поверхностные группы, наиболее часто индуцируе- мые их типы показаны на рис. 3.

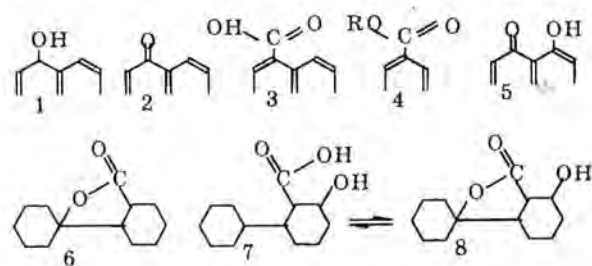


Рис. 3. Схема строения кислотных групп, образующихся на поверхности угле- родных материалов: 1 - фенольная (гидроксильная), 2 - карбонильная (хино- идная), 3 - карбоксильная, 4 - эфирная, 5 - энольная, 6-8 - различные типы лактонных группировок.

Карбоксильные группы могут быть нейтрализованы рас- твором NaHCO_3 , фенольные (гидроксильные) - раствором NaOH ⁵⁶). Лактонные группировки являются внутренними слож- ными эфирами, образующимися в пределах границы одного углеродного слоя или между соседними слоями, и могут содер- жать 2 и более атома кислорода (с двумя атомами кислорода - лактонные группировки флюоресцентного типа, с тремя ато- мами - f-группировки⁵⁹). Лактонные группы определяются титрованием с LiAlH_4 , HBr или NH_3 ⁴⁵). По⁵⁶) карбоксильные группы нейтрализуются раствором Na_2CO_3 . Наконец, карбо- нильная (хиноидная) группа может быть определена по реак- ции взаимодействия с метилатом натрия⁵⁶). При термообра- ботке (300-1300 К) карбоксильные и лактонные группы разла- гаются с выделением CO_2 , карбоксильные и хиноидные - вы- делением CO , карбоксильные ангидридные формы - смеси CO и CO_2 ⁶²). Это позволяет анализировать состав поверхностных групп методом термопрограммированной десорбции с регис- трацией выделения CO и CO_2 , причем по⁶³) при исследова- нии микропористых систем такой метод надежнее, чем селек- тивное титрование по⁵⁴) из-за меньшего влияния геометрии микропор на доступность поверхности. Для анализа этих групп также широко используются методы ИК- и электронной спек- троскопии³⁷⁻⁴¹).

Структура групп основного характера до сих пор менее ясна, по⁵⁹) они связаны с свободными радикалами или комплексами типа замещения лактонов. Кроме того, на поверхности воз- можно образование эфирных мостиков между соседними сло- ями, перекисных форм и т.д., а также - при соответствующих условиях - групп, содержащих галогены, азот, серу и т.д.^{54,56}).

Состав и концентрация поверхностных групп предопределя- ют ионообменные свойства ПУМ и существенно влияют на адсорбцию из газовой фазы полярных и других склонных к спе- цифическому взаимодействию молекул. Так, по^{56,60}) адсорбция кислорода и паров воды происходит почти исключительно на призматических гранях графита и в пренебрежимо малой сте- пени - на поверхности базальной грани, что указывает на пре- имущественную локализацию этих групп на периферии гра- феновых слоев.

В заключении данного раздела для иллюстрации порядка величин концентрации поверхностных кислых групп в табл.2 приведены некоторые их значения для типовых саж (по данным⁴⁵⁾).

Таблица 2. Концентрация кислых функциональных групп на поверхности типовых саж (по⁴⁵⁾)

тип сажи	А м ² /г	концентрация, мэкв/м ²		
		-COOH и лактоны	фенолы	суммарное, титрование NaOH
сферон-6	105	0.85	0.57	3.52
сферон-9	107	0.46	0.46	4.3
Могул-А	285	1.15	0.73	4.1
Карболак-1	911	0.98	0.61	2.0

Удельное содержание основных поверхностных групп на сажах, не подвергавшихся дополнительной специальной обработке, по-видимому, на порядок ниже⁴⁵⁾.

1.4 Текстура ПУМ, их классификация и моделирование

Необходимость в классификации и моделировании текстуры ПУМ обусловлена многообразием и сложностью их морфологии, связанной с видом исходного сырья и условиями его переработки. В этой ситуации аналитическое исследование сложной реальной текстуры и закономерностей ее генезиса возможно лишь на упрощенных геометрических моделях, которые должны быть доступны для количественного описания, и в то же время сохранять наиболее существенные свойства, влияющие на особенности анализируемых физико-химических процессов происходящих, например, при пиролизе, формовке, спекании, а также адсорбции, введении дополнительных компонентов и т.д.^{3,65,66)}. Выбору таких моделей обычно предшествует этап классификации - разделения существующего многообразия на наиболее характерные типы с целью дальнейшего подбора наиболее адекватных геометрических моделей⁶⁵⁾.

Из рассмотренных в разделе 1.2 результатов современных электронно-микроскопических и дифракционных исследований следует, что текстура многих ПУМ может быть представлена комбинациями двух крайних типов макроскопических моделей: изотропной модели «плотного комка бумаги» и анизотропной модели «пучка мятых лент». Разновидностью последней является модель «мятых листов», упакованных с приблизительно сферически-симметричной ориентацией, которая характерна, например, для многих саж или ПУМ из пироуглерода, нанесенного на непористые матрицы (см. главу 5). Структура графита представляет собой крайний случай модели «мятых листов», ставших плоскими. Подобные модели могут быть основой классификации ПУМ, базирующейся на степени анизотропии, последняя может быть выражена количественно, например, через фактор анизотропии Бэкона^{35,36)} (см. раздел 1.2). Такая классификация полезна для оценок графитизируемости (как правило, возрастающей с ростом начальной анизотропии) и других трансформаций, исследовании формирования текстуры и т.д.

Однако, реальное многообразие возможной морфологии ПУМ гораздо шире. На рис. 4 для примера представлены снимки волокнистого углерода, полученного при каталитическом разложении C₂H₂ на металлическом никеле при 600-1000 К⁶⁷⁾. Изменение условий пиролиза позволило получать различные спиралевидные формы - от плоских до плотно скрученных одинарных и двойных спиралей длиной до 5 мм (диаметр нити 0.1-0.5 мкм, диаметр витка 1-8 мкм и более, спирали могут обратимо удлиняться почти в 3 раза). Далее в главе 5 показано, что подобные волокнистые формы «каталитического углерода» могут также образовываться в виде клубков из плотно переплетенных нитей, в виде прямолинейных взаимноориентированных волокон и т.д.. В последующих главах рассмотрены и другие морфологические формы ПУМ, которые в общем случае могут задаваться как непосредственно условиями синтеза, так и дополнительной обработкой, в том числе используемой, например, в технологии производства текстильных волокон и их переработки в тканые и нетканые материалы (получение углеродных волокнистых и композиционных материалов^{28,29)}. Наконец, специфична морфология производных фуллерена и углеродных нанотрубок.

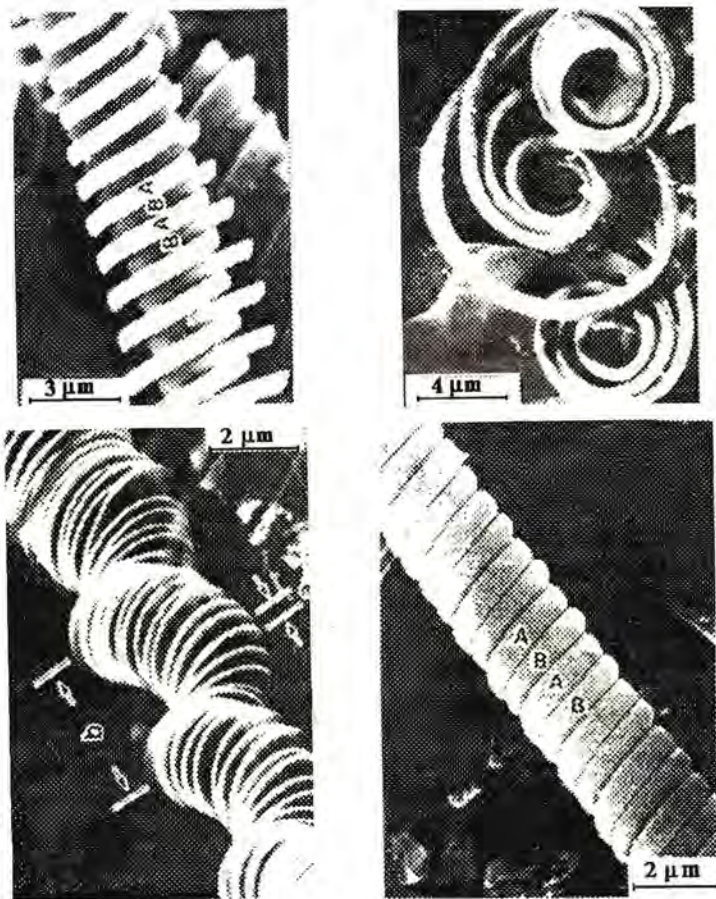


Рис.4 Волокнистый углерод, полученный в⁶⁷⁾ при разложении C_2H_2 на никелевом катализаторе при 600-1000 К.

Приведенные примеры многообразия морфологии относятся преимущественно к макро- и мезотекстурным уровням. Чисто геометрическая детальная классификация этих форм для целей данной работы представляется нецелесообразной, хотя важным моментом являются степень и преимущественное направление анизотропии на разных уровнях.

Среди известных классификаций ПУМ по существенно важным признакам следует отметить классификацию М.М.Дубинина⁶⁸⁾, основанную на выделении групп пор с определенными характерными размерами. Эта классификация принята^{69,70)} Международным союзом чистой и прикладной химии (IUPAC) и выделяет: микропоры с линейным размером $X \leq 2$ нм, мезопоры с размерами в диапазоне $2 < X \leq 50$ нм и макропоры с размерами $X > 50$ нм. Соответственно, определяются микро-, мезо- и макропористые системы и системы со смешанной (бипористой или разнороднопористой) текстурой. В группе микропор М.М.Дубинин дополнительно выделяет ультрамикропоры («истинные» микропоры) с размерами $X < 0.6-0.7$ нм и супермикропоры с размерами $0.7 \leq X \leq 2$ нм.

Такая классификация наиболее удобна при анализе результатов адсорбционных измерений: ультрамикропоры как области с повышенным адсорбционным дисперсионным потенциалом заполняются обычно по специфическому объемному механизму, в мезопорах сначала происходит моно- и полимолекулярная адсорбция, а затем объемное заполнение по механизмам капиллярной конденсации, в макропорах обычно лишь моно- и полимолекулярная адсорбция. Супермикропоры занимают промежуточное положение между ультрамикропорами и мезопорами.

Следует отметить также классификацию А.В.Киселева⁷¹⁾, подразделяющую пористые тела на два основных класса: корпускулярные системы, поры в которых представляют промежутки между соприкасающимися или сросшимися частицами, и губчатые системы, в которых трудно выделить отдельные частицы, а поры образуют трехмерную решетку из пересекающихся каналов разной формы и размеров. Эта основанная на морфологии простейших составных элементов классификация далее развивалась в работах А.П.Карнаухова^{65,66)} в направлении выделения типовых форм пор или частиц в катализаторах и адсорбентах. В результате предложено 4 типа моделей для тел с корпускулярной текстурой (регулярные упаковки частиц - монодисперсных сфер, круглых дисков, стержней и правильных многогранников) и три - для губчатых систем (с цилиндрическими, бутылкообразными и сферическими порами), модели отождествлены с конкретными системами, которые и предлагается анализировать в

рамках соответствующей упрощенной геометрии индивидуальных пор или ансамблей регулярно уложенных частиц.

Близкий подход развивался в работах школы де Бура⁷²⁾, где для классификации разнообразия форм петли капиллярно-конденсационного гистерезиса выделено 15 типов пор и их простейших комбинаций. В работах по дисперсионному анализу порошков⁷³⁻⁷⁷⁾ развиты формальные методы классификации частиц сложной формы. Для численной оценки коэффициентов формы предложены стандартные шкалы с выделением шести⁷³⁾, десяти⁷⁴⁾ и даже 27 групп частиц⁷⁵⁾.

Взаимосвязь формы и характерных размеров частиц X , измеряемых разными методами, исследовалась в работах Британского комитета стандартов^{77,78)}. Для установления этой связи объем V и поверхность A частицы определим соотношениями:

$$V = K_{V,i} X_i^3 = K_{V,j} X_j^3 = \dots \quad (10)$$

$$A = K_{A,i} X_i^2 = K_{A,j} X_j^2 = \dots \quad (11)$$

где характерные размеры и коэффициенты K_V и K_A зависят от метода определения заданного индексами i, j и т.д. (например, размеры, определяемые по седиментации, из рассева, кулонометрическим методом Култера и т.д.). Далее несложно показать, что

$$V/A = \alpha_{AV,i} X_i = \alpha_{AV,j} X_j = \dots \quad (12)$$

$$\text{или } X_i = \alpha_{AV,i}(V/A), X_j = \alpha_{AV,j}(V/A) \dots \quad (13)$$

где значения коэффициентов формы $\alpha_{AV,i} = K_{V,i}/K_{A,i}$, $\alpha_{AV,j} = K_{V,j}/K_{A,j}$ и т.д., что позволяет сопоставлять результаты измерений размеров разными методами. Аналогичный подход применим и для определения размеров пор, а также плоских сечений (горло между полостями, контактное сечение между частицами), если вместо объема и поверхности использовать значения площади и периметра сечения³⁾.

В полидисперсных (разнороднопористых) системах дополнительно необходим учет соотношений, характеризующих функцию плотности распределения по размерам $v(X)$. Используя соотношение типа (13), получим общее выражение для среднего размера

$$\bar{X} = \alpha \int X^n v(X) dN / \int X^{n-1} v(X) dN \quad (14)$$

N – число частиц размера X , n – порядок момента распределения, также зависящий от метода измерения X , на что недавно обратили внимание авторы⁷⁹⁾.

Таким образом, существует по крайней мере две распространенных и взаимодополняющих классификации пористых (дисперсных) тел, одна из них базируется на характерных размерах, другая – на морфологии. По классификации А.П.Карнаухова⁶⁵⁾ активным углям соответствует модель пор между первичными частицами-многогранниками (первичная структура или микротекстура) и модель бутылкообразных пор на уровне мезо- и макропор (вторичная структура или мезотекстура). Близкие представления развиваются в работах школы М.М.Дубинина⁸⁰⁻⁸³⁾, где еще в 1935 г.⁸⁰⁾ сделан вывод о том, что «различные разновидности углерода представляют собой кристаллические агрегаты, отличающиеся друг от друга величиной кристаллов и различной структурой агрегатов... Адсорбционная способность угля в отношении газов и растворенных веществ определяется размерами кристаллов углерода и доступностью их поверхности для адсорбируемых молекул» (с.409-410). Там же высказаны исходные положения о повышенном адсорбционном потенциале в тонких порах, кристаллиты углерода рассматриваются как цилиндры с основанием, соответствующим базисной грани графита (в среднем диаметр основания – 2,3 нм, высота – 0,9 нм), адсорбционная и каталитическая активность базисной грани (0001) принимается существенно пониженной по сравнению с торцевыми гранями (боковой поверхностью «цилиндров») и т.д..

Этот подход далее развит в работах^{82,83)}, где предложена модель текстуры активных углей в виде монодисперсных кубических частиц и агрегатов. Эта модель позволяет оценивать средние размеры микро- и мезопор, показывая удовлетворительное (по порядку величин) согласие между экспериментально измеренными и вычисленными характеристиками.

Рассмотренные подходы А.В.Киселева⁷¹⁾, А.П.Карнаухова^{65,66)}, де Бура⁷²⁾ и М.М.Дубинина⁸⁰⁻⁸³⁾ с соавторами направлены в первую очередь на описание адсорбционных свойств пористого тела, процессов, происходящих в ходе адсорбционного насыщения и десорбции, расчета текстурных характеристик по результатам адсорбционных измерений.

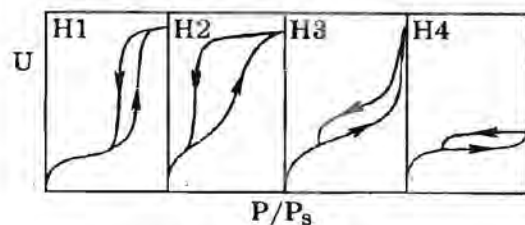


Рис. 5. Характерные типы петли капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Так, предложенная де Буром классификация явилась базой для рекомендованной ИЮПАК классификации типовой формы петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, включающей показанные на рис.5 четыре типа^{69,70}, где типы **H1**, **H2** и **H3** соответствуют типам **A**, **E** и **B** классификации де Бура. При этом полагается, что форма петли гистерезиса связана с определенным типом мезоструктуры. Так, петля типа **H1** характерна для систем из достаточно монодисперсных и однородно упакованных первичных частиц (корпускул), тип **H2** - для губчатых или менее однородно упакованных корпускулярных систем. Наконец, типы **H3** и **H4** характерны для адсорбентов с преимущественно щелевидными порами (к которым относится большинство активированных ПУМ) или (**H3**) систем, состоящих из плоскопараллельных частиц.

Однако, начиная, по-видимому, с работ Эверетта⁸⁴⁻⁸⁶, появились сомнения в однозначности взаимосвязи геометрии индивидуальных пор с формой петли гистерезиса. Далее эти сомнения были подтверждены в многочисленных работах исследователей (см. например⁸⁷⁻⁹⁴). Сначала было показано, что процессы десорбции зависят лишь от геометрии части горл (сужений), лимитирующих доступность внутреннего пространства пористого тела, его связь с внешней поверхностью⁸⁷⁻⁹³. Дальнейшие исследования, проведенные, например, в⁹³⁻⁹⁶ показали существенное влияние взаимосвязи пор (полостей) и на стадии адсорбционного насыщения. Подробнее эти вопросы рассмотрены в разделе 2.3, а сейчас отметим, что с современной точки зрения геометрия индивидуальных пор имеет определяющее значение лишь в диапазоне заполнения микропор, где роль кооперативных эффектов (влияние соседних пор) может быть

незначительным. В области капиллярной конденсации наряду с индивидуальной геометрией пор весьма существенно и взаимное расположение соседних пор (структура «ближайшего», а при десорбции - и «дальнего» окружения). Как показано в^{72,73}, при фиксированных значениях формы пор и функции плотности их распределения по размерам вариации размера решетки взаимосвязанных пор, среднего числа связей (горл), приходящихся на одну полость, а также относительного вклада объема микропор и величины внешней поверхности в соответствующие суммарные величины позволяет получать практически все приведенные на рис.5 характерные формы петли гистерезиса, обычно отождествляемые лишь с формой пор.

Взаимосвязь пор имеет определяющее значение при анализе многих процессов, связанных с переносом или перераспределением находящейся в пористом пространстве жидкой фазы (процессы пропитки, сушки, формирования гранул с жидкоподобным связующим^{3,96-97}). Аналогично, взаимосвязь и взаимное расположение частиц в ряде случаев важнее, чем их индивидуальная форма (стадии высокотемпературного спекания, задачи механической прочности и т.д.³). Все эти процессы происходят на уровне мезотекстуры, характеризующем взаимосвязь и взаимное расположение первичных элементов, соответствующих микротекстурному уровню. В то же время при анализе многих процессов достаточно ограничиться пространством первичного текстурного элемента - полости или частицы; в других случаях определяющее значение имеет лишь размер горла или контактного сечения между частицами (например в процессах, связанных с молекулярно-ситовым действием).

Соответственно, рассмотренные выше модели индивидуальных пор представляются приемлемыми для описания процессов на уровне микротекстуры, для описания процессов на уровне мезотекстуры нужны другие подходы, рассмотренные в следующем разделе.

1.5. Мезоструктура ПУМ и методы ее моделирования

В достаточно общем случае реальное пористое пространство ПУМ и других пористых материалов образовано трехмерным статистическим лабиринтом с чередующимися расширениями

(полостями) и сужениями (горлами) разного размера и формы. Важной характеристикой такой системы является «координационное число решетки пор» Z - среднее число горл, приходящихся на одну полость, а также локальные значения Z_i .

Этот лабиринт занимает часть суммарного объема пористого тела - долю объема ϵ , соответствующую объемной пористости. (Заметим, что в общем случае часть общего объема пор может не входить в лабиринт взаимосвязанных пор, образуя отдельные изолированные полости или группы полостей).

Аналогично, в том же пористом теле остальная часть объема $(1-\epsilon)$ занята трехмерным лабиринтом, образованным каркасом твердой фазы, где также можно выделить «расширения» - частицы и «сужения» - контактные сечения между ними, а также средние n и локальные n_i значения координационного числа упаковки частиц.

Строго говоря, свободная засыпка, например, сферических глобул, сохраняющих способность взаимного перемещения (с нулевыми контактными сечениями), должна рассматриваться не как трехмерный лабиринт из взаимосвязанных частиц, а как система индивидуальных частиц, связанных ван-дер-ваальсовскими, гравитационными или какими либо другими относительно слабыми силами. В большинстве реальных пористых тел контакты между первичными частицами в объеме зерна далеко не нулевые, а заполнены массой твердой фазы в результате процессов старения, спекания, введения связующих и др., т.е. эти пористые тела являются системами из в той или иной степени сросшихся (консолидированных) частиц. В процессах консолидации система преобразуется в трехмерный лабиринт взаимосвязанных частиц, при этом форма частиц усложняется, все более отличаясь от простой формы индивидуальной корпункулы, а форма пор (полостей) постепенно упрощается, приближаясь, например, к сферондальной⁷⁶⁾. Это показывает условность разделения пористых систем на идеально корпункулярные, рассматриваемые как системы частиц, и губчатые, рассматриваемые как системы пор. Такое разделение было полезно лишь на начальном этапе классификации как удобный способ выделения характерного элемента наипростейшей формы. Реальное пористое тело - это в общем случае одновременно и «система частиц» и «система пор», а решение разных практических задач требует

представления пористого тела иногда именно системой частиц (например, задачи прочности), а иногда - именно системой пор (например, задачи диффузии газов и паров).

В общем случае «лабиринты» пор и частиц взаимодополняют друг друга, выступают как «негатив» и «позитив» или зеркальные отображения. На это впервые обратил внимание, по видимому, Л.В. Радужкевич¹⁰⁰⁾, указав на возможность и полезность рассмотрения одного и того же пористого тела в системе пор и в системе частиц («правило обращения структур»). В этой же работе предложена классификация, основанная на механизмах генезиса, включающая два основных типа пористых систем, подразделяемых на «системы сложения» и «системы роста». Системы сложения, к которым относятся типичные корпункулярные структуры, образуются при разных способах агломерации исходных частиц, системы роста - в процессах диспергирования сплошной в макроскопическом смысле исходной среды, в процессах конденсации, в химических реакциях и т.д. Отличительные признаки последних - индивидуальная и часто неповторимая в других процессах морфология; к системам роста по¹⁰⁰⁾ относятся активные угли, коксы, волокна целлюлозы, а также цеолиты, скелеты диатомитовых водорослей и др..

Радужкевичем сделана одна из первых попыток¹⁰⁰⁾ статистического описания пористой структуры, основанная на модуляции случайных функций. Однако успех достигнут лишь с помощью решеточных моделей^{69-72,87-98;101-104)}, в которых трехмерный статистический лабиринт взаимосвязанных пор представляется в виде регулярной или случайной решетки узлов и связей с средним координационным числом Z и разными характерными размерами (проницаемостью). Узлами решетки обычно представляются полости, связями - горла между ними.

Первая модель пористого пространства в виде двумерной решетки взаимосвязанных пор предложена в 1958 году Фаттом⁸⁷⁾ и далее развивалась в работах^{101,102)}. В 1963 г. Ксенджек⁸⁸⁾ предложил трехмерный вариант такой модели в виде простой кубической решетки пересекающихся цилиндрических капилляров разного диаметра с $Z=6,0$, модель позже усовершенствовалась в^{103,104)}. Модель Ксенджека использовалась в ртутной порометрии, расчеты проводились путем анализа перемещения фронта ртути при заданном распределении диаметров пор. В целом по-

лучены качественно правдоподобные результаты, показано существование блокировки и пороговые эффекты, благодаря которым решетка становится проницаемой лишь после того, как численная доля потенциально проницаемых пор превысит некоторое пороговое значение. Однако, количественное согласие с экспериментом было неудовлетворительным.

Важным этапом развития таких подходов явилось использование результатов теории перколяции (просачивания)¹⁰⁵⁻¹⁰⁷. Термин перколяция впервые введен в 1967 году Бродбентом и Хаммерсли¹⁰⁵ в связи с предложенным ими новым классом математических задач, возникающих, например, при протекании жидкости, электрического тока и т.д. через лабиринт из проницаемых и непроницаемых элементов. Рассматриваются, как правило, достаточно большие решетки, в которых влияние элементов, непосредственно связанных с внешней поверхностью решетки, пренебрежимо мало.

Современное состояние этой теории позволяет решать две основные группы задач, которые могут быть определены как задача связей и задача узлов. Кратко остановимся на основных результатах, полученных, как правило, методом Монте-Карло^{93,106,107}.

Задача связей. Здесь принимается, что проницаемость решетки полностью определяется свойствами связей, т.е., например, размерами связей - горл, все узлы по размерам доступны. Проиллюстрируем этот подход на примере процесса вдавливания ртути в ртутно-порометрическом (РП) эксперименте по исследованию мезо- и макротекстуры. Величина гидростатического давления в ртути P связана с доступным для проникновения характерным размером горл пор (связей) уравнением Уошборна-Лапласа⁶⁹

$$P = 2\sigma \cos\theta / r \quad (15)$$

где σ - поверхностное натяжение ртути, θ - контактный угол смачивания. Каждому значению давления P соответствует значение радиуса горл-связей r , отвечающих условию: все полости, имеющие хотя бы одно горло радиуса r и более, могут заполняться (потенциально проницаемы), все горла меньшего размера при данном давлении P потенциально непроницаемы. Потенциально проницаемые элементы заполняются только при

контакте с ртутью; если они окружены потенциально непроницаемыми элементами, то их заполнение невозможно.

Пусть потенциально проницаемые горла (связи) составляют численную долю $q = N/N_0$ от общего числа N_0 горл (связей) всех размеров. Для рассматриваемых теорий больших решеток величина q соответствует вероятности того, что произвольно выбранная связь является потенциально проницаемой, и с вероятностью $(1-q)$ - непроницаемой. При малых значениях q вероятность взаимного контакта полостей с потенциально проницаемыми горлами исчезающе мала, решетка в целом не имеет проводимости (эффектами заполнения отдельных периферийных полостей мы пренебрегаем), в результате объем вдавленной ртути исчезающе мал.

Увеличение давления P приводит к росту q , т.е. вероятности образования кластеров из потенциально проницаемых связей. При некотором критическом значении $q = q_{кр}$ возникает отличная от нуля вероятность образования кластера, проникающего через всю решетку. Именно начиная с этого момента (при $P > P_{кр}(q_{кр})$) и происходит вдавливание ртути в объем зерна. Один из важнейших результатов теории перколяции - установление инвариантной зависимости для трехмерных решеток в виде

$$zq_{кр} = 1,5 \quad (16)$$

где z - среднее координационное число решетки. Из более детального анализа⁹³ следует, что при $q < 1,5/z$ решетка полностью непроницаема, при $q > (2,5-3,0)/z$ более 90% узлов входит в состав проникающего через всю решетку кластера, т.е. в данном случае, должны быть заполнены ртутью. Соответственно, вдавливание ртути в РП начинается при значении $P = P_{кр}$, которому отвечает величина $q_{кр}$, определяемая числовым распределением связей по характерным размерам, и практически заканчивается при P_2 , которому соответствует $q = (2,5-3,0)/z$. Следовательно, из всего диапазона размеров горл, которые имеются в исследуемом образце, могут быть измерены горла с размерами в диапазоне

$$2\sigma \cos\theta / P_2 < r < (2\sigma \cos\theta) / P_{кр} \quad (17)$$

Горла большого размера не участвуют в процессе (не измеряются), т.к. заблокированы горлами меньшего размера, горла

малого размера (левый предел неравенства) не оказывают влияния на процесс вдавливания, т.к. связанные с ними полости заполняются через более широкие горла. Увеличение степени связанности - величины z , т.е. среднего числа горл, приходящихся на одну полость, «раздвигает» диапазон измеряемых горл пор. Эти качественно принципиальные для метода ртутной порометрии выводы впервые сделаны, по-видимому, в работе⁹³⁾ на примере анализа, подобного с точки зрения перколяционного описания процесса - десорбции смачивающей жидкости.

Предложенный в⁹³⁾, а также в¹⁰⁸⁾ метод обсчета данных РП основан на использовании результатов задачи связей, когда размеры всех полостей больше любого из размеров горл, т.е. диапазоны распределения размеров полостей и горл не перекрываются. На практике крупные полости могут иметь горла, которые меньше размера наименьших полостей. Расчеты для случая перекрывания диапазонов распределения размеров полостей и горл предложены в¹⁰⁹⁾.

Задача узлов. Здесь принимается, что проницаемость определяется узлами, а все связи доступны. Решения этой задачи также показывают пороговый характер проницаемости решетки и наличие инвариантов, не зависящих от конкретной геометрии решетки^{106,107)}.

Для задач данной работы один из наиболее важных результатов связан с тем, что в системе, состоящей из компонентов А и В (компонентом В могут быть поры), полностью занимающих трехмерный объем, любая из фаз, например, В, при объемном содержании менее 16% и статистически однородном распределении может образовывать лишь изолированные кластеры (объемная доля ~0.16 соответствует порогу перколяции). При объемном содержании фазы В до 0.3-0.35 проникающий через всю систему трехмерный кластер фазы В сосуществует с изолированными кластерами этой фазы, а при объемной доле более 0.3 - 0.35 практически вся фаза В становится взаимосвязанной. Следовательно, при статистически равномерном распределении пор в ПУМ или другом углеродсодержащем материале при $\epsilon < 0.16$ можно ожидать, что все поры, кроме непосредственно примыкающих к внешней поверхности, взаимно не связаны и, следовательно, недоступны. При значениях пористости ϵ , ограниченных диапазоном $0.16 < \epsilon < 0.3 - 0.35$, возможно сосуществование

«открытой» и «закрытой» пористости, при $\epsilon > 0.30-0.35$ подавляющая часть пор взаимосвязана и доступна для паров, газов или жидкости, проникающей от внешней поверхности в объем пористого тела.

Более подробно суть теории перколяции и ее аппарат изложены, например, в^{106,107)}.

Наряду с решеточными моделями для описания мезотекстуры пористых тел продолжают использоваться и различные капиллярные модели, в том числе представляющие пористое пространство древовидной системой разветвляющихся пор^{89,92,110-113)}. По¹¹¹⁾ мезотекстуру активных углей можно представить системой, в которой макро- и крупные мезопоры непосредственно связаны с внешней поверхностью, обеспечивая транспорт веществ в расположенные в объеме микро- и мелкие мезопоры (древовидная модель Викке¹¹⁰⁾). Разработка подобных «ветвящихся» моделей пористой среды достигла наибольшего совершенства в модели древовидной решетки Бете^{2,114)}, представляющей связный граф без циклов, имеющий постоянное или переменное координационное число z (в данном случае - число ветвлений). Разработанный для таких решеток математический аппарат позволяет определять не только пороги перколяции, но также средние размеры и число кластеров в докритической области и другие полезные характеристики^{2,97)}. Однако, эта модель соответствует мерности пространства, стремящейся к бесконечности, где обеспечивается построение решетки без самопересечений. В результате, например, величина порога перколяции для решетки Бете, определяемая уравнением $q_{кр} = (1-Z)^{-1}$, отличается от получаемой из перколяционной задачи связей, где для 3-х мерных решеток $q_{кр} = 1,5/z$ и для 2-мерных, соответственно, $q_{кр} = 2/Z$.

К разновидностям ветвящихся моделей могут быть отнесены появившиеся относительно недавно подходы, использующие представления фрактальной геометрии¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾. Эта геометрия основана на показанной Мадельбротом¹¹⁵⁾ самосогласованной зависимости доступных значений периметра, поверхности и объема многих естественных и синтетических систем от масштаба измерения. Простейшая иллюстрация этого подхода: величина поверхности А непористого материала с идеально-гладкой поверхностью не зависит от размера r молекул адсорбата, исполь-

зубею для измерений поверхности. Однако, для изъязвленной (сильно искривленной) поверхности доступная величина A может существенно зависеть от r (молекулы адсорбата для упрощения аппроксимируем сферами). В качестве модели самосогласованных (по Мандельброту) геометрических характеристик «изъязвленной» поверхности представим пористое пространство решеткой Бете, в которой размеры пор на каждом последующем шаге ветвления изменяются так, что величина доступной поверхности A связана с r зависимостью:

$$A = cr^{(2-D)} \quad (18)$$

В этом соотношении C и D - константы для данной системы, причем параметр D характеризует фрактальную (дробную) размерность геометрии системы, принимая значения в диапазоне от 2 до 3. Ситуация $D = 2,0$ соответствует атомно-гладкой поверхности, величина которой не зависит от размера r молекул щупа, значение $D = 3.0$ - предельно изъязвленной поверхности, здесь величина доступной поверхности A обратно пропорциональна r .

Аналогично может быть получены и популярные в работах по фрактальному анализу соотношения, связывающие число молекул в заполненном плотном монослое n_m или величину доступной поверхности A с величиной площадок ω , приходящихся на одну молекулу в монослое, в виде:

$$N_m = C_1 \omega^{-D/2} \quad (19)$$

$$A = C_2 \omega^{(2-D)/2} \quad (20)$$

Анализ экспериментальных данных с помощью соотношений (18-20) в логарифмических координатах позволяет проверить выполнимость постулата о самосогласованных изменениях геометрических характеристик и определять значения параметра D .

Другой часто используемый в подобных работах способ оценки параметра D основан на измерении удельной поверхности A одним сорбатором при разном размере частиц адсорбента R . В этом случае используются соотношения

$$N_m \sim R^{D-3} \quad \text{или} \quad A \sim R^{D-3} \quad (21)$$

Величина параметра D может быть рассчитана также из результатов измерений методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) или нейтронов (интенсивность рассеяния пропорциональна величине угла в степени $-(6-D)$) и др. методами^{117,118}. Предложены также соотношения для оценки шероховатости поверхности, описания каталитической хемосорбционной активности и других поверхностных свойств с размерами частиц¹¹⁸, фрактальные подходы используются для анализа теплоемкости пористых тел¹²¹, их транспортных свойств^{122,123}, описания геометрии кластеров, возникающих в области порога перколяции, и изъязвленного фронта жидкости, перемещающегося через пористую систему¹²³.

В книге Мандельброта¹¹⁵ приведены многочисленные примеры эффективного применения фрактального подхода к описанию и расчету геометрических характеристик разнообразных естественных объектов с изъязвленным периметром или поверхностью: от расчета зависящей от масштаба длины береговой линии Англии, до соотношений между изменяющимися сечениями реки с притоками или свободно растущего дерева с ветками. Во всех этих случаях проявляется взаимосвязь геометрических характеристик с масштабом измерения, требующая перехода от обычных представлений евклидовой геометрии к специфическим законам фрактальной геометрии сильно искривленных объектов с дробной размерностью пространства.

Особые геометрические («неевклидовы») свойства изъязвленной поверхности и объема реальных пористых тел, в том числе углеродных, конечно, бесспорны. В этом смысле термин «фрактальность» принимается большинством современных авторитетных исследователей, см. например^{124,125}. Некоторые сомнения может вызывать лишь универсальность постулата об обязательно четкой самоповторяемости геометрических параметров в широком интервале изменений масштаба.

Известно большое число работ (см. например, обзоры и работы^{116-123,126-128}) по исследованию различных, в том числе углеродных материалов, в которых показана вполне удовлетворительная выполнимость соотношений (18-20) в диапазоне размеров, отличающихся на 2-3 и более порядка. Так, например, в¹²⁶ при исследовании текстуры бурого угля методом МУР диапазон «фрактальности» составил 0.8-83 нм, величина

$D = 2,56 \pm 0,05$. Исследования изменений показателя D при активации углей¹¹⁷⁾ показывают, что рост размеров пор и «сглаживание» их поверхности сопровождается снижением значений D в диапазоне 3-2.

$V^{120)}$ для анализа фрактальных свойств кокса использовано соотношение (21). Кокс был разделен на 17 фракций с предельными размерами 2мм - 20 мкм, величины удельной поверхности ($A_{БЭТ}$) измерялись по адсорбции азота (77 К) и CO_2 (195 К). Зависимость A от R после логарифмирования линеализовалась в диапазоне размеров: для азота - 69-230 мкм, ($D = 2,38 \pm 0,14$), для CO_2 - 69-446 мкм ($D = 2,48 \pm 0,05$). Диапазон предельных изменений поверхности: для CO_2 65-220 м²/г, для азота 0,6-15,3 м²/г. Отклонения от фрактальной зависимости в области крупных частиц могли быть связаны с использованием в этих случаях довольно широких фракций (например, 0,59-2,0 мм, 0,59-0,29 мм и т.д.) с определением характерного размера простым усреднением. В области малых размеров (менее 125 мкм) использовались узкие фракции, а средний размер определялся с помощью счетчика Култера, учитывающего распределение частиц по размерам внутри фракции. Примечательно, что для частиц наименьших размеров (менее 69 мкм, 6 фракций в диапазоне до 20 мкм) значения поверхности, измеренные как по CO_2 , так и по азоту, практически не зависели от размера частиц R .

Отметим, что эти результаты можно объяснить и вскрывающейся при дроблении кокса «закрытой» пористостью. Постоянство значений поверхности в области малых R можно, в свою очередь, объяснить тем, что интенсивное измельчение привело к вскрытию всех пор. Дальнейшее измельчение могло сопровождаться не ростом, а снижением поверхности из-за вторичных эффектов, связанных с пластической деформацией и уплотнением¹²⁹⁾.

Отмеченный в цитированной выше работе¹²⁰⁾ ограниченный диапазон линейных размеров, в котором фрактальность выполняется при $D = \text{Const}$, соответствует, очевидно, более общему случаю. Действительно, одна из немногих теоретически доказанных ситуаций, когда геометрическая самоповторяемость может выполняться во всем диапазоне размеров текстурных элементов - это текстура тел, образованных в условиях быстрой коагуляции (с образованием множества центров агрегации и

одновременной агрегацией растущих агрегатов)¹²³⁾. В этом случае растет кластер со все увеличивающимися размерами пор - промежутков между агрегатами. Однако, в более общем случае при разных генетических путях образования пористой системы более реальны ситуации, когда геометрическая самоповторяемость ограничена некоторым диапазоном размеров, соответствующие графики экспериментальных данных в логарифмических координатах представляют собой кривые с непрерывно изменяющимися значениями D (неидеальная фрактальность по¹³⁰⁾) или ломаные линии с разными значениями D для разных интервалов размеров (многофрактальные системы по¹³³⁾.

1.6. Методы исследования микроструктуры ПУМ

Как указано в Введении, цель данной работы ограничена для сокращения объема анализом процессов формирования текстуры типовых ПУМ на надатомном уровне. Однако, полное игнорирование химических механизмов и особенностей невозможно, по ходу рассмотрения неизбежно периодическое «соскальзывание» на атомно-структурный уровень, необходимое, например, для выявления физико-химической сущности рассматриваемых процессов. Кроме того, структура ПУМ на атомном уровне в значительной степени уже предопределяет форму и размеры первичных частиц и пор (параметры микротекстуры), которые, в свою очередь, влияют на геометрические характеристики мезотекстуры и т.д.

В связи с этим по крайней мере перечислим наиболее перспективные методы исследования структуры ПУМ и их возможности.

Из химико-аналитических подходов следует отметить широкое применение методов, основанных на исследовании набухания и экстракции в различных растворителях, используемые для анализа строения ПУМ и полупродуктов их синтеза по составу образующих их структуру фрагментов. Набухание в наборе растворителей применяется для измерения среднего молекулярного веса фрагментов макромолекулярной цепи, числа и типов связи между такими фрагментами¹³²⁻¹³⁵⁾. Растворение может проводиться в сочетании с селективным окислением, гидрогенизацией, восстановлением, алкилированием и т.д.¹³⁶⁾. Ре-

зультаты анализируются с помощью компьютерных программ (137-138), позволяющих по фрагментам восстанавливать наиболее вероятную структуру исходного соединения.

ЯМР-спектроскопия на ядрах ^{13}C и ^1H - мощный метод количественной идентификации ароматических и алифатических форм углерода и водорода, доли гибридизации каждого типа (13, 138-143).

Инфракрасная спектроскопия с Фурье-обращением в режиме диффузионного отражения устраняет проблему непрозрачности углей и дает информацию о типах связей и функциональных группах (141, 144-146). Исследование механизмов, связанных с образованием радикалов, проводятся с помощью ЭПР-спектроскопии (147, 148). Продолжают совершенствоваться и рентгенографические методы (149-152), так, в (149) предложен упрощенный метод расчета фактора анизотропии, в обзоре (151) рассмотрена возможность оценки соотношения sp^2/sp^3 гибридизации из спектров РРА.

Критический анализ общепринятых рентеноструктурных подходов к исследованию разупорядоченных форм углерода, обычно базирующихся на «классических» работах (33-35), проведен в (153).

Электронная микроскопия высокого разрешения позволяет решать одновременно широкий круг задач структурного и текстурного анализа. Современные возможности этого метода применительно к структурному анализу различных форм углерода и полученных из него продуктов рассмотрены с разных позиций, например, в выпуске журнала Carbon, 1979, V.17, N.1 (130-134, 153-156), см. также (27-40, 157-159).

Это краткое перечисление не охватывает, естественно, все методы и возможности, являясь лишь слабой иллюстрацией непрерывного развития приборного и методического обеспечения структурных исследований углеродных систем.

1.7. Заключение

Широкое разнообразие физико-химических свойств пористых углеродных материалов определяется в общем случае их составом и текстурными характеристиками, которые, в свою очередь, зависят от исходных компонентов и условий их перера-

ботки в ПУМ. Анализ свойств ПУМ и способов их направленного модифицирования, генезиса и взаимосвязи конкретных свойств, включает, как правило, моделирование, при котором реальная многопараметрическая система заменяется более доступной для анализа модельной, являющейся лишь приближенным аналогом реальной. Однако, неизбежно вводимые при моделировании упрощения, например, реальной геометрии системы одновременно могут существенно ограничивать разнообразие физико-химических свойств и процессов, возможных в рамках данной модели, и в результате могут приводить и к существенным их искажениям.

Для уменьшения таких искажений целесообразно использовать системный набор моделей, конкретизирующих структурные и текстурные характеристики на различных иерархических подуровнях. Этот системный набор включает модели:

- а) строения первичных частиц и их поверхности (уровень микроструктуры);
- б) морфологии первичных текстурных элементов: частиц, пор и зон контактов (связей) между ними (уровень микротекстуры);
- в) взаимного расположения первичных текстурных элементов и их распределения по размерам (уровень мезотекстуры);
- г) макротекстуры, учитывающей неоднородности порядка размеров зерна, изделия из ПУМ и т.д. (уровень макротекстуры).

Достаточно полный набор характеристик ПУМ на разных иерархических подуровнях, обеспечивающий решение большинства задач, в общем случае включает:

- а) на уровне микроструктуры: химический и фазовый состав, характеристики упорядоченности (истинная плотность ρ , значения d_{002} , L_c , L_a , степень графитизации, фактор анизотропии, доля sp^2 гибридизации), содержание и вид гетероатомов в объеме и на поверхности, типы и концентрация поверхностных функциональных групп, доля выходящих на поверхность граней разных типов и т.д.

- б) на уровне микротекстуры: распределение и средние размеры первичных частиц и микропор, их форма, размеры, поверхность и объем, зависимость доступности поверхности и объема от размера молекулы-щупа (фрактальность), в некоторых случаях - для систем с явно гетерогенным составом - локализа-

ция участков с разным фазовым составом в объеме и на поверхности и т.д.

в) на уровне мезотекстуры: суммарные объемы микро- и мезопор, их поверхность, распределение мезопор по размерам (и форме), их пространственное размещение и взаимосвязность, размеры и распределение областей локальной упорядоченности, размеры и распределение агрегатов частиц, доля открытой и закрытой пористости, распределение и морфология участков с разным фазовым составом и т.д.

г) на уровне макротекстуры: степень и направление анизотропии характеристик мезотекстуры, объем макропор и их распределение, степень связности макроагрегатов, кажущаяся плотность, механические и теплофизические свойства и т.д.

Использование такого набора позволяет в рамках каждой задачи конкретизировать минимальное число параметров, необходимых для ее решения. Так, при анализе адсорбционных свойств ПУМ в области малых заполнений адсорбционного объема или исследовании каталитических свойств в кинетической области наиболее важны величины и атомная структура поверхности (размещение поверхностных функциональных групп и т.д.), для микропористых систем существенное значение имеет также объем и размеры микропор, их фрактальные или молекулярно-ситовые характеристики. Большинство других параметров этого и других иерархических подуровней могут не конкретизироваться. В свою очередь, для процессов, охватывающих все пространство мезопор (активация, нанесение дополнительных компонентов, капиллярная конденсация, пропитка, сушка и т.д.), важны размеры и распределение мезо- (и микро-) пор, их поверхность, распределение по размерам, изменение этих параметров в ходе активации или модификации; в зависимости от задачи, здесь могут использоваться как статистические решетчатые модели, так и более простые модели пор или частиц простейшей формы без учета особенностей их взаимосвязи. Вопросы механической прочности, определения теплофизических и электрических характеристик, наряду с необходимым учетом состава и соответствующих характеристик первичных элементов, существенно зависят от макротекстуры ПУМ. Макротекстура, в свою очередь, может предопределяться морфологией исходного материала, условиями механической и тепловой об-

работки. Так, по^{160,161)} для изделий, полученных экструзией графита, часто характерно образование крупных макропор - трещин, расположенных у внешней поверхности гранул и ориентированных под углом 45° к оси экструзии. Эта особенность обусловлена неравномерностью напряжений при экструзии: давление у стенки фильеры из-за трения выше, устранение сил сжатия на выходе из экструдера сопровождается соответствующими деформациями и трещинообразованием (подобная макротекстура анизотропия отмечена в¹⁶²⁾ при экструзии и в¹⁶³⁾ - прессовании минеральных адсорбентов и катализаторов).

Исходный материал и условия его переработки в ПУМ могут проявляться, естественно на всех иерархических уровнях. Перейдем к методам измерения основных текстурных характеристик уровней «б», «в» и «г».

1.8. Литература

1. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. - М.: Мир. -1973. -475с.
2. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. - М.: Мир. -1982. -592с.
3. Фенелонов В.Б. Физико-химические основы формирования текстуры высокодисперсных катализаторов и носителей: Диссертация доктора хим.наук. Новосибирск. -1987. -444с.
4. Полинг Л. Общая химия. - М.: Мир. -1974. -847с.
5. Татевский В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах. - М.: МГУ. -1953.
6. Гиллеспи З. Геометрия молекул. - М.: Мир. -1975. -278с.
7. Коршак В.В., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Вестник АН СССР. -1968. №9. -89с.
8. Jones D.E. N.New Sci. -1966. -v.32. -p.245.
9. Osawa E., Kogani (Kyoto). -1970. -v.25. -p.854-863.
10. Yoshida Z., Osawa E., Aromaticity. Kogokudojin, Kioto. -1971. -p.174-178.
11. Бошвар Д.А., Гальперин Е.Г. ДАН СССР. -1973. -т.209. -610-612с.
12. Davidson R.A. Theor. Chim. Acta. -1981. -v.58. -p.193-195.

13. Kroto H.W. Carbon. -1992. -v.30. N8. -p.1139-1149.
14. Kroto H.W., Health J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. Nature (London). -1985. -v.318. -p.162-163.
15. Kroto H.W. Science. -1988. -v.242. -p.1139-1145.
16. Curl R.F., Smalley R.E. Science. -1988. -v.242. -p.1017-1022.
17. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Chem. Phys. Lett. -1990. -v.170. -p.167.
18. Curl R.F. Carbon. -1992. -v.30. N8. -p.1149-1155.
19. Tayler R., Have J.P., Abdul-Sada A.K., Kroto H.W. J.Chem.Soc.Chem. Communic. -1990. -p.1423-1425.
20. Jijima S. J.Phys.Chem. -1987. -v.91. -p.3466.
21. Taylor R., Walton D.R.M. Nature. -1993. -v.363. -p.685-693.
22. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Chem.Phys.Lett. -1986. -v.130. -p.203-207.
23. Fowler P.W., Manolopoulos D.E., Ryan R.P. Carbon. -v.30. N8. -p.1235-1250.
24. Jijima S. Nature. -1991. -v.354. -p.56-58.
25. Ebbesen T.W., Ajayen P.M. Nature. -1992. -v.358. -p.220-222.
26. Mc.Kee C. Appl.Cat.A. -v.98. N1. -p.2-3; -1993. N2. -p.1016-1018.
27. Endo M., Kroto H.W. J.Phys.Chem. -1992. -v.96. -p.6941.
28. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. -М.: Химия. -1974. -376с.
29. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. -М.: Металлургия. -1972.
30. Hooley J.C. Chemistry and Physics of carbon. -1969. -v.5. -p.321.
31. Warren B.E. J.Chem.Phys. -1934. -v.2. -p.551.
32. Biscoe J., Warren B.E. J.Appl.Phys. -1942. -v.13. -p.364.
33. Franklin R.E. Acta Cryst. -1951. -v.4. -p.253.
34. Mering J., Maire J. J.Chim.Phys. -1960. -v.57. -p.803.
35. Bacon G.E. J.Appl.Chem. -1956. -v.6. -p.477; Acta Cryst. -1951. -v.4. -p.558.
36. Klein C.A. Appl.Physics Letters. -1963. -v.2. N7. -p.125.
37. Millward G.R., Jefferson D.A. Chemistry and Physics of carbon. -1978. -v.14. -p.1.
38. Bacon R. -ibid. -1973. -v.9. -p.1.
39. Herakovitch C.J. Carbon. -1989. -v.27. -p.663.
40. Huttepain M., Oberlin A. -ibid. -1990. -v.28. -p.103.
41. Jenkin G.M., Kawaruwa K. Nature. -1971. -v.231. -p.29.
42. Ruland W. in Chemistry and Physics of carbon. -1968. -v.4. -p.1; Carbon. -1965. -v.2. -p.365, Acta Cryst. -1967. -v.22. -p.615.
43. Ergun S. -ibid. -1968. -v.3. -p.211; Carbon. -1968. -v.6. -p.7,141.
44. Касаточкин В.И. Изв. АН СССР, о.т.н. -1951. N9. -с.1321,1953; N10. -с.1406,1959; N5. -с.103; ДАН СССР. -1958. -т.120. -с.1007.
45. Bansal R.Ch., Donnet J.-B., Stoecli F. Active carbon. -Marcel Dekker, Inc.N.-Y. -Basel. -1988.
46. Ван Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. -М.: Госгортехиздат. -1960. -с.303.
47. Boehm H.P., Setton R., Stumpp E. Carbon. -1986. -v.24. -p.241.
48. Авгуль Н.Н., Киселёв А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. -М.: Химия. -1975. -с.384.
49. Abrahamson J. Carbon. -1973. -v.11. -p.337.
50. Thomas J.M. in Chemistry and Physics of Carbon. -1965. -v.1. -p.125.
51. Coulson C.A. Proc.Conf.Carbon.4th. Buffalo. -1960. 1959. -p.215.
52. Mersh H., Reed R., O'Hair E., Wynne - Jones. W. F. K. Trans.Farad.Sci. -1965. -v.61. -p.274,285.
53. Donnet J.B., Brendle M., Dhami T.L., Bahl O.P. Carbon. -1991. -v.24. -p.757.
54. Bokros J.C., La Grange L.D., Schoen F.J. in Chemistry and Physics of Carbon. -1973. -v.9. -p.103.
55. Wolf K., Fornes R.E., Gilbert K.D. Chemistry and Physics of Carbon. -1982. -v.18. -p.93.
56. Walker P.L., Austin L.G., Tietjen I.J. -ibid. -1965. -v.1. -p.326.
57. Puri B.R. -ibid. -1970. -v.6. -p.191.
58. Boehm H.P. Advances in catalysis. -1966. -v.16. -p.179; Z.Electrochem. -1962. -1366-s.642
59. Garten V.A., Weiss D.E. Rev.Pure Appl.Chem. -1957. -v.7. -p.69.

60. Nakayama Y., Soeda F., Ishitari A. Carbon. -1990. -v.28. -p.21.
61. Henning G.R. Proc.5th Conf. Carbon. -1961. -v.1. -p.143. Oxford: Pergamon Press. -1962.
62. Tremblay G., Vastola F.J., Walker P.L. Carbon. -1978. -v.16. -p.35.
63. Moline-Sabio M., Munecas-Vidol M.A., Rodrigues-Reinoso F. Characterization of Porous Solids 2. -Amsterdam: Elsv. Sci. Publ. -1991. -p.329.
64. Clemens A.H., Matheson T.W., Rogers D.E. -Fuel. -1991. -v.70. -p.215
65. Карнаухов А.П. - в сб. Моделирование пористых материалов. -Новосибирск. -1976. -с.5.
66. Карнаухов А.П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых тел. Дисс...докт. хим. наук. -Новосибирск. -1972. -с.325.
67. Motojima S., Kawaguchi M., Nozaki K., Jwanoga H. Carbon. -1991. -v.29. -p.379.
68. Дубинин М.М. Успехи химии. -1955. -т.24. -с.3.
69. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир. -1984. -с.306.
70. IUPAC Manual of Symbols and Terminology. Pure appl. Chem. -1972. -v.31. -p.578
71. Киселев А.В. в сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. -М.: Изд. АН СССР. -1958. -с.47.
72. De Boer J.H. - in The Structure and properties of porous materials. -London: Butterworths. -1958. -p.68.
73. Powers M.C. J.Sedimentary petrology. -1953. -v.23. -p.117.
74. Krumbein W.C. - ibid. -1941. -v.11. -p.64.
75. Rutterhouse G. -ibid. -1943. -v.13. -p.79.
76. Allen T. Particle size measurement. -London: Chupt Hill. -1981. -p.590.
77. Heywood H. in Surface area determination. -London: Butterworth. -1969. -p.375.
78. Methods for determination of specific surface of powders. part 3. BS 4359. -London: Butterworth. -1970.
79. Кипнис М.А., Агиевский Д.А. Кинетика и катализ. -1982. -т.13. -с.236.
80. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. -Ленинград: ОНТИ. -1935. -с.536.
81. Дубинин М.М. ДАН СССР. -1981. -т.261. -с.399.
82. Дубинин М.М., Федосеев Д.В. Изв. АН СССР, сер.хим. -1982. N2. -с.246.
83. Дубинин М.М., Федосеев Д.В., Поляков Н.С., Внуков С.П. -там же. -1983. -N11. -с.2483.
84. Everett D.H. in Structure and properties of Porous molerials. -London: Butterworth. -1958. -p.45.
85. Everett D.H. in The Solid - gas Interface - N.Y.Marcell Dekker. -1967. -v.2. -p.1055.
86. Everett D.H. in Characterization of porous Solids. -London: Soc. Chem. Ind. -1979. -p.229
87. Fatt J. -Trans. of ASME. -1958. -v.207. -p.144.
88. Кеенжек О.С. ж. физ. химии. -1963. -т.37. -с.1297.
89. Чизмаджиев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич В.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Наука. -1971. -с.362.
90. Фенелонов В.Б., Карнаухов А.П. в сб. Моделирование пористых материалов. -Новосибирск. -1976. -с.78.
91. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ. -1981. -т.22. -с.1273; -1983. -т.24. -с.211,422.
92. Dullien F.A.L. Porous media fluid transport and Porous Structure. -N-Y.-London: Acad Press. -1979. -p.396.
93. Wall G.C., Brown R.J.C. J.Colloid Interfece Sci. -1981. -v.82. -p.141.
94. Mason G., Mellor D.W. in Characterization of porous solids 2 -Amsterdam: Elsvier Publ. -1991. -p.41.
95. Ефремов Д.К., Фенелонов В.В. -ibid. -p.115.
96. Ефремов Д.К., Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ. -1993. 34.в.4. -с.625.
97. Хейфец Л.И., Неймарк А.В. Многофазные процессы в пористых средах. -М.: Химия. -1982. -с.320.
98. Neimarc A.V., Kcheifetz L.I., Fenelonov V.V. JEC Prod. Res Developm. -1981. -v.20. -p.439.
99. Гегузин Я.Е. Физика спекания. -М.: Наука. -1984. -с.311.
100. Радужкевич Л.В. в сб. Основные проблемы теории физической адсорбции. -М.: Наука. -1970. -с.270.
101. Dodds G.G., Kiel O.G. J.Phys.chem. -1959. -v.63. -p.1464.

102. Weissberg H.L. *J. Appl. Phys.* -1963. -v.3. -p.2636.
103. Doe P.H., Haynes I.M. in *Characterization of porous Solids.* -London: Soc.chem.Ind. -1979. -p.253.
104. Chatzic J., Dullien F.A.L. *J. Canad. Petrol. Techn.* -1977. -v.16. N1. -p.97.
105. Broadbent B.R., Hammersly J.M. *Proc. Cambr. Phil. Soc.* -1957. -v.53. -p.629.
106. Sante V.K.S., Kirpatrick S. *Adv. Phys.* -1971. -v.20. -p.325.
107. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. *Электронные свойства полупроводников.* -М.: Наука. -1979. -с.416.
108. Неймарк А.В. *Коллоидн. ж.* -1984. -т.46. -с.727.
109. Zhdanov V.P., Fenelonov V.B. *React. Kinet. Catal. Lett.* -1987. -v.33. -p.337.
110. Wicke E. *Kolloid. Z.* -1940. -v.93. -p.129; -1939. -v.86. -p.167.
111. Тимофеев Д.П. *Кинетика адсорбции.* -М.: АН СССР. -1962. -с.252.
112. Дубинин М.М., Жук Г.С., Заверина Е.Д. *ж. физ. химии.* -1957. -т.31. -с.1126.
113. Шейдеггер А.Э. *Физика течения жидкостей через пористые среды.* -М.: ГТТЛ. -1960. -с.195.
114. Runnels L.K. *J. Math. Phys.* -1967. -v.8. -p.2081.
115. Mandelbrot B.B. *The fractal geometry of nature.* -San Francisco: Frimar. -1982. -p.461.
116. Pfeifer P., Avnir D., Farin D. *J. Stat. Phys.* -1984. -v.36. -p.699.
117. Avnir D., Farin D., Pfeifer P. *J. Chem. Phys.* -1983. -v.79. -p.3558,3566.
118. Farin D., Avnir D. in *Characterization of porous Solids 1.* - Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.421.
119. Неймарк А.В. *Материалы 7 конференции по теоретическим вопросам адсорбции.* -М.: Наука. -1990. -с.70.
120. Fairbridge C, Ng S.H., Palmer A.D. *Fuel.* -1986. -v.65. -p.1759.
121. Якубов Т.С. *Материалы 7 конференции по теоретическим вопросам адсорбции.* -М.: Наука. -1990. -с.76.
122. Lenormand R., Daccord G., Souccmarianadin A. in *Characterization of porous solids.* -1988. -p.451.
123. *Physics of finely divided matter.* ed. Bassara N and Dacud M. -Berlin: Springer. -1985.
124. Everett D.H. in *Characterization of porous solids 1.* -Amsterdam-N.-Y.: Elsevir. -1988. -p.1.
125. Sing K.S.W. in *Characterization of porous solids 2.* - Amsterdam-N.-Y.: Elsevir. -1991. -p.1.
126. Schmidt P. -*ibid.* -1988. -p.35.
127. Gorbaty M.L., Mraw S.C., Geither J.S., Brenner D. *Fuel-Process Technol.* -1986. -v.12. -p.31.
128. Ehburger F., Jullien R. -*ibid.* -p.441.
129. Клевцов Д.П., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю. и др. *Колл.ж.* -1989. -т.51. -с.278.
130. Rigant J.P. *J. Microscopy.* -1984. -v.133. -p.41.
131. Pape H., Schopper J.R. in *Characterization of porous solids.* 1. -1988. -p.473.
132. Nelson J.R. *Fuel.* -1980. -v.59. -p.831; -1983. -v.62. -p.112.
133. Shaw P.M., Brassell S.C., Assinder D.J., Eglinton G. -*ibid.* -1988. -v.67. -p.557.
134. Larsen J.W. in *New trends in Coal Science* ed. Yurum Y.: Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publ. -1988. -p.73.
135. Quinga E.M.Y., Larsen J.W. -*ibid.* -p.85.
136. Mitsuo Oko, Hsuech. Chia Chang. Gavelas G.R. *Fuel.* -1977. -v.56. -p.3.
137. Solomon P., Hamblen D.G. *Zhen. Zhong Viu. Serio M.* -*ibid.* -1990. -v.169. -p.754.
138. Spiro C.L. -*ibid.* -1981. -v.60. -p.1121.
139. Lynch L.J., Webster D.C., Sakurovs R., Barton W.A., Maher T.P. -*ibid.* -1988. -v.67. -p.579.
140. Miknis F.P. in *New Trends in coal Science.* -1988. -p.117.
141. Bartle K.D. -*ibid.* -p.169.
142. Stadelhofer J.M., Kluge H., Koch J., Dreeskamp H. *Fuel.* -1985. -v.64. -p.279.
143. Dereppe J.M., Moreaux C., Landais P., Monthieux M. -*ibid.* -1987. -v.66. -p.594.
144. Gaines A.F. in *New Trends in coal Science.* -1988. -p.197.
145. Garwen J.R., Gaines A.F. -*ibid.* -p.219.
146. Osamu Ito, Hiroyuki Seki, Masoshi Lino. *Fuel.* -1988. -v.67. -p.573.
147. Dack S.W., Hobday M.D., Smith T.D., Pilbrow J.R. -*ibid.* -1985. -v.64. -p.219.
148. Rudnick L.R., Ticking D. -*ibid.* -1984. -v.63. -p.153.
149. Tempest P.A. *Carbon.* -1978. -v.16. -p.171.
150. Lino., Guet J.M. *Fuel.* -1990. -v.69. -p.821.

151. Grigoriev H. -ibid. -1990. -v.69. -p.841.
152. Рутман А.М., Скаков Ю.А.- Кристаллография. -1989. -т.34. -с.569,574.
153. Vagel W., Hosemann R. Carbon. -1979. -v.17. -p.41.
154. Millward G.R., Thomas J.M. -ibid. -1979. -v.17. -p.1.
155. Oberlin A. -ibid. -p.7.
156. Bennett S.C., Johnson D.J. -ibid. -p.25.
157. Oya A., Mochizuki M., Otani S. -ibid. -p.71.
158. Baker R.T.K. Carbon Fiber Filaments and Composites. -Dordrecht/Boston/London.: Kluwer Acad. Publ. -1990. -p.405.
159. Bonnetain L., Gadelli P., Audier M. -ibid. -p.507.
160. Jones B.F., Wright M.C. Carbon. -1970. -v.8. -p.682.
161. Jones B.F., Duncon R.G. -ibid. -1971. -v.9. -p.229.
162. Samusenco V.A., Samakhov A.A., Fenelonov V.B. React. Kinet. Katal. Lett. -1984. -v.25. -p.267.
163. Комаров В.С., Дубницкая И.Б. Физико-химические основы регулирования пористой структуры адсорбентов и катализаторов. -Минск: Наука и техника. -1981. -с.336.

ГЛАВА 2. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ, МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ.

В этой главе рассмотрены некоторые соотношения между текстурными характеристиками и методы их экспериментального измерения. Как уже отмечалось ранее, граница между атомной структурой и микротекстурой достаточно условна¹⁻⁴⁾. Также условна и граница между экспериментальными методами, используемыми для структурного и текстурного анализа. Например, известно применение типичных структурных методов-ЯМР⁵⁻⁶⁾ и калориметрии^{7,8)} для анализа распределения пор по размерам.

Для удобства последующего изложения разделим рассматриваемые текстурные характеристики на три группы:

а) не зависящие от размеров частиц или пор; к этой группе относятся пористость и плотность;

б) зависящие от масштаба измерения - сюда отнесем удельную поверхность и средние размеры частиц и пор для каждого иерархического уровня;

в) «дифференциальные характеристики», включающие распределение объема и поверхности по размерам пор.

2.1 Характеристики плотности и пористости

Начнем с определений плотности ПУМ.

Плотность твердой фазы ρ (г/см³) - часто называемая «истинной плотностью», определяется как масса ПУМ, отнесенная к объему твердой фазы. Последний обычно определяется пикнометрическими методами по Не или жидкостям, которые заполняют все доступное поровое пространство и предположительно не адсорбируются на поверхности раздела. В случае микропористых систем применение молекулярных щупов разного размера позволяет исследовать распределение микропор по характерным размерам^{9,10)}, (см. далее раздел 2.2.7). В общем случае допущения о полной доступности порового простран-

ства и отсутствии адсорбции могут не выполняться, что влияет на значения ρ , поэтому результаты таких измерений необходимо сопровождать указанием на метод и вещество-щуп, использованный для измерений.

Кроме пикнометрии, для измерений ρ могут использоваться другие физические методы, в том числе основанные на поглощении рентгеновских или γ -лучей и т.д. обзоры методов определения ρ см. в ^{10,11}), рентгенографическая плотность определяется по уравнению (9), см. раздел 1.2.

Теоретическая плотность графита, рассчитанная из параметров кристаллической ячейки, равна 2,265 г/см³. Однако, различные дефекты упаковки и состава, а также наличие замкнутой пористости существенно снижают экспериментально измеряемые значения ρ . Так, например, по ¹²) плотность различных синтетических марок графита из-за дефектности строения изменяется в диапазоне 1,50-2,22 г/см³.

Влияние химического состава углеродсодержащего материала на ρ рассмотрена в ¹³), где предложены уравнения (довольно громоздкие), позволяющие рассчитать ρ , например, каменных углей, по известному элементарному составу, включая долю гетероатомов, ароматики и т.д.

При наличии внутренней пористости $\epsilon_{\text{вн}}$, не доступной для пикнометрического вещества, значения ρ должны снижаться в соответствии с

$$\rho = \rho_{01}(1 - \epsilon_{\text{вн}}) \quad (22)$$

ρ_{01} - истинная плотность. Кроме того, значения ρ могут снижаться из-за так называемого «стеночного эффекта», проявляющегося, например, при осаждении полиароматических гексагонов размера d_p в микропорах размера Δ_m при $\Delta_m/\delta_p < 6$ ¹⁴⁻¹⁷).

В заключение - кратко об использовании гелия для измерений ρ . С одной стороны, гелий имеет ряд преимуществ перед большинством других пикнометрических щупов из-за малого размера молекулы и потенциально низкой адсорбируемости при комнатной и повышенной температурах. Однако, надежность его использования для измерения плотности углеродных тел, для которых часто характерно наличие ультрамикропористости, в ряде случаев становится спорной именно из-за малого размера этой молекулы ¹⁷⁻¹⁹).

Одно из первых измерений плотности углей по гелию при 77-373 К выполнено Цвейтерингом и ван Кревеленом в ¹⁷). Адсорбция гелия во всем исследованном диапазоне не обнаружена, что позволило сделать вывод и об отсутствии каких либо аномалий в сжимаемости угля при охлаждении (в выполненной ранее работе Мэггса ²⁰) обнаружено резкое снижение скорости адсорбции азота при $T < 175$ К, его объяснение основано на эффекте аномального сжатия угля при охлаждении). Затем Мэггс с соавт. ¹⁸) тщательно воспроизвел эксперименты ¹⁷) и показал, что измеренные при разных температурах значения ρ^{He} отличаются больше, чем это можно приписать тепловому расширению угля, что указывает на некоторую адсорбцию гелия.

Результаты последующих исследований рассмотрены, например, в обзоре ¹⁹). В настоящее время принято полагать, что некоторые угли и сажи обладают ультрамикропористой структурой, в которой возможна адсорбция гелия уже при 293 К. Эта адсорбция влияет на результаты расчетов ρ^{He} (завышает их), но слишком мала, чтобы быть надежно измерена и введена в виде соответствующих поправок. Адсорбция гелия возможна в том числе и по механизму интерколяционного внедрения в межслоевое пространство, подобные аномалии отмечены для байерита и других слоистых систем ¹⁷). Проблема не решена окончательно до сего времени. Гелий широко используется для измерений плотности (в ¹⁰) рекомендуется проводить такие измерения при 573 К).

Из изложенного следует сомнительность применения термина «истинная плотность» к результатам соответствующих пикнометрических экспериментальных измерений, особенно ультрамикропористых углеродных материалов. Более надежен термин «плотность твердой фазы, или пикнометрическая плотность, измеренная по...» с неперемным указанием метода или вещества, с помощью которого выполнено измерение, например ρ^{He} , $\rho^{\text{H}_2\text{O}}$, $\rho^{\text{C}_6\text{H}_6}$ и т.д.. Измеряемые на практике значения «истинной плотности» в действительности зачастую могут иметь смысл эффективной или кажущейся плотности δ , измеренной соответствующим методом.

Кажущаяся плотность δ г/см³ - масса вещества пористого тела, отнесенная к объему зерна, гранулы или другого пористого изделия.

Если обратная величина плотности твердой фазы ρ^{-1} равна занимаемому твердой фазой объему, отнесенному к ее массе, то обратная величина δ^{-1} равна сумме объемов пор и твердой фазы, отнесенному к массе твердой фазы, откуда следуют соотношения:

для удельного объема пор V_s см³/г

$$V_s = \delta^{-1} - \rho^{-1} \quad (23)$$

и для порозности ϵ (см³ пор/см³ тела)

$$\epsilon = V_s \delta = \delta^{-1} - \delta/\rho \quad (23')$$

или

$$\delta = \rho(1 - \epsilon) \quad (23'')$$

т.е. аналог уравнения (22).

Экспериментальные методы измерения δ обычно основываются на использовании ртути, как пикнометрической жидкости, не проникающей в объем пористого пространства²¹). Современные методы ртутной порометрии предусматривают возможность определения δ по ртути в ходе стандартных порометрических экспериментов^{22,23}). При этом для получения сопоставимых результатов необходимо указывать давление, при котором проводилось измерение δ (например, сумму атмосферного и гидростатического давления столба ртути, если измерения выполнялись при атмосферном давлении). Последнее обусловлено проникновением ртути в объем пористого пространства, зависящем от давления.

Известен также ряд «безртутных» методов определения δ , основанных, например, на использовании двух несмешивающихся жидкостей (сначала заполняют суммарный объем пор водой, затем определяют объем гранулы по керосину или другой гидрофобной жидкости), обзоры таких методик, см. например^{10,21,24}). В²⁵⁻²⁷) предложены «сухие» методы измерения δ , согласно которым занимаемый гранулами объем в слое катализатора или адсорбента определяется путем заполнения пространства между гранулами тонкодисперсным порошком с известной насыпной плотностью и соответствующим взвешиванием пикнометра до и после введения порошка.

Существует также ГОСТ 18898-73 на методы определения плотности и пористости изделий порошковой металлургии. Для изделий неправильной или сложной формы объем определяется гидростатическим методом после покрытия поверхности слоем вазелина, парафина или лака.

Значения δ обычно используются для расчета ϵ , V_s или изменений текстуры, отнесенных к единице объема зерна. Для расчета объема слоя, пористости ϵ_3 межзерненного пространства, а также оценок значений δ используется величина насыпной плотности.

2.1.3. Насыпная плотность

Δ г/см³ - масса единицы объема слоя зерен сорбента или катализатора, связана с величиной ϵ_3 уравнением - аналогом уравнения (22)

$$\Delta = \delta(1 - \epsilon_3) \quad (24)$$

где ϵ_3 - пористость межзерненного пространства (отнесенная к единице объема слоя). Величина ϵ_3 для свободно насыпанного слоя сферических гранул (в отсутствие «стеночных эффектов» т.е. при $\Delta/\Delta_0 > 6-10$), обычно изменяется в диапазоне 0,375-0,410, при виброупаковке достигаются значения 0,359-0,375, моделирование таких упаковок методом Монте Карло дает $\epsilon = 0,363$ ²⁸). Однако, оптимизация условий засыпки и виброуплотнения позволяет по²⁹) получать значения $\epsilon = 0,330-0,316$, т.е. приближаться к пористости плотнейшей (гексагональной) упаковки сферических частиц ($\epsilon = 0,2595$).

В полидисперсных системах полости между крупными частицами могут заполняться частицами меньших размеров, в результате величина ϵ_3 снижается. При переходе от сфероподобных частиц к частицам с явно выраженной анизотропией (нити, стержни) и случайной упаковке последних величина ϵ_3 возрастает, но прямые нитевидные, как и достаточно плоские частицы склонны к самопроизвольной агрегации, (в том числе вблизи стенок измерительного контейнера) снижающей ϵ_3 (в пределе - до $\epsilon_{\text{мин}} = 0,09$ для стержневидных частиц и практически до непористых агрегатов - для плоских частиц, образующих агрегаты типа «колода карт»).

При измерении насыпной плотности узких фракций дроб-

ленных частиц величина $\epsilon_3 \sim 0,4$, что позволяет оценивать значения δ из

$$\delta = (1 - \epsilon_3)^{-1} \Delta = 1,66\Delta \quad (25)$$

Суммарная пористость ϵ системы, включающая пористость слоя ϵ_3 и пористость гранул ϵ_1 , определяется уравнением

$$\epsilon = \epsilon_3 + \epsilon_1(1 - \epsilon_3) \quad (26)$$

В более общем случае суммарная пористость системы, состоящей из m иерархических уровней, выражается через значения пористости на каждом уровне уравнением:

$$\epsilon = \epsilon_m + \epsilon_{m-1}(1 - \epsilon_m) + \epsilon_{m-2}(1 - \epsilon_{m-1})(1 - \epsilon_m) + \dots \quad (27)$$

Знание значений пористости на разных иерархических уровнях упаковки частиц, форма которых достаточно изотропна, а размеры отличаются не более чем в 1,5-2,0 раза, позволяет оценивать среднее число контактов между частицами n (среднее координационное число упаковки или решетки частиц). Для взаимосвязи n и ϵ предложено множество разных эмпирических выражений¹⁶⁾, наиболее простое, практически не отличающееся от других по результатам, имеет вид¹⁵⁾:

$$n = 2,62/\epsilon \quad (28)$$

Это уравнение применимо в области $3 < n < 10$. Для оценки среднего координационного числа z , характеризующего упаковку полостей в решетке пор, в ряде случаев можно использовать те же соотношения, что и для связи n и ϵ , но с соответствующей заменой ϵ на $(1-\epsilon)$ и n на z^{29} .

2.2 Удельная поверхность и микропористость ПУМ

Удельная поверхность пористого углеродного материала, выражаемая обычно как отношение измеренной тем или иным методом межфазовой поверхности раздела к массе твердой фазы A ($\text{м}^2/\text{г}$) или объему зерна $A_v = A\delta \text{ м}^2/\text{см}^3$, - одна из наиболее существенных характеристик адсорбента, катализатора, как и углеродного материала, предназначенного для многих других целей. Вопросам измерений, проверки и перепроверки значений A именно углеродных материалов с характерной для них

ультрамикропористостью, сложным переменным составом объема и поверхности, при разнообразии исходных материалов и способов их активации посвящена обширнейшая литература, упомянем лишь несколько обзоров и монографий^{21,22,30-38)}. При этом до недавнего времени ряд крупных ученых категорически отвергал даже принципиальную возможность определения геометрической поверхности микропористой составляющей. Для примера - цитата из³⁹⁾: «в настоящее время со всей определенностью можно утверждать, что понятие удельной поверхности имеет физический смысл только для адсорбентов, не обладающих микропорами, т.е. непористых, макропористых и макропереходнопористых адсорбентов», (см. также⁴⁰⁾).

Однако, в настоящее время объективность существования геометрической поверхности микропор как границы раздела между твердой фазой и «фазой пустоты» (поры, полости и др., которые могут быть заполнены сорбированной фазой или не заполнены), уже не вызывает сомнений (см. например⁴¹⁻⁴³⁾), хотя корректные оценки значений поверхности микропористых систем попрежнему во многом проблематичны. Это связано с фрактальностью сильно искривленных систем, осложненной химическими и диффузионными факторами. В результате связь между важнейшими характеристиками микропористых систем: их доступной поверхностью, объемом и распределением по характерным размерам, как правило, может быть выражена только с помощью простейших геометрических моделей и допущений. Наиболее распространенные методы определения величин поверхности основаны на адсорбционных измерениях. Поэтому начнем с адсорбционных методов, сначала применительно к ситуациям, не осложненным наличием микропор.

2.2.1 Метод БЭТ

Наиболее распространенный способ определения удельной поверхности по адсорбционным данным основан на анализе изотерм физической адсорбции с помощью уравнения, впервые предложенного в 1938г. Брунауэром, Эмметом и Тейлором (обычное сокращение - метод БЭТ⁴⁴⁾). Линейная форма основного уравнения БЭТ имеет вид

$$\frac{P/P_0}{a(1-P/P_0)} = 1/a_m C + (C-1)P/P_0/a_m C \quad (29)$$

где P/P_0 - относительное давление паров адсорбтива, P_0 - давление его насыщенных паров при температуре измерения изотермы адсорбции (интервал применимости уравнения БЭТ обычно ограничен диапазоном $0,3 > P/P_0 > 0,05$), a - равновесная величина адсорбции при давлении P/P_0 , a_m - емкость монослоя, C - энергетическая константа уравнения БЭТ, в общем случае связанная с энтальпией и энтропией адсорбции соотношением

$C = \exp[(q_1 - q_L)/RT]$, где q_1 и q_L - значения энтальпии адсорбции и конденсации. Эта константа характеризует кривизну начального участка изотермы; моменту образования монослоя соответствует значение $(P/P_0)_m \sim (1+C^{1/2})^{-1}$ ³⁰.

Метод БЭТ является одной из первых известных попыток перехода от модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, характерной для хемосорбции, к модели полимолекулярной адсорбции, характерной для большинства случаев физадсорбции газов и паров. Теория метода, вывод его уравнений, критика недостатков подробно рассмотрены в литературе, см. например ^{30,35-37}, варианты развития рассмотрены в работах ^{30,35,37,45-50}. Здесь остановимся лишь на практических аспектах этого подхода.

Основная практическая значимость метода - в удобстве определения величины емкости монослоя a_m (которая соответствует перегибу на начальном участке изотермы - так называемой точке «в» ³⁰). Величина удельной поверхности A рассчитывается из

$$A = k a_m \omega N \quad (30)$$

где ω - средняя величина площадки, приходящейся на одну адсорбированную молекулу в монослое (далее для краткости - молекулярная посадочная площадка), N - число Авогадро, численный коэффициент, используемый для учета размерности входящих в уравнение параметров (величина ω обычно выражается в нм^2 , a_m - в пкмоль/г , A - в $\text{м}^2/\text{г}$). Для многих практических задач удобно также соотношение (31), связывающее

удельную величину адсорбции в заполненном монослое a_m (пкмоль/м^2) с ω (нм^2) в виде

$$a_m = 1.66/\omega \quad (31)$$

Авторы метода определили величину ω для азота при 77 К равной 0.162 нм^2 . В ряде работ проведено сопоставление величин $A_{\text{БЭТ}}$, рассчитанных методом БЭТ из изотерм адсорбции азота с использованием рекомендованного выше значения ω , с результатами независимых измерений геометрической поверхности (методы электронной микроскопии, теплот смачивания и т.д. ^{30,35}). В целом результаты таких определений согласуются в пределах $\pm 20\%$, а часто и лучше ³⁰. Для надежности эти сопоставления проводились на макропористых или непористых системах разной химической природы.

Однако, практическое использование метода БЭТ осложняется проблематичностью его применения к микропористым системам, недостаточной определенностью значений ω для всех адсорбатов, кроме азота, а в ряде случаев - и самого азота. Дополнительные проблемы возникают при расчетах для изотерм с малыми значениями энергетической константы C (далее - $C_{\text{БЭТ}}$).

Начнем с молекулярных посадочных площадок. Рекомендованная Брунауэром ⁴⁵ величина ω для азота определена* из модели плотнейшей упаковки сферических молекул на поверхности по уравнению

$$\omega = (\pi/4)(1-\epsilon_s)[(M/\rho)(1-\epsilon_v)\delta/\pi]^{2/3} = 1,091(M/\rho)^{2/3} \quad (32)$$

где ϵ_s - доля промежутков между проекциями молекул на плоскость («двумерная пористость» монослоя, для плотнейшей упаковки кругов на плоскости $\epsilon_s = 0,093$), ϵ_v - доля промежутков между молекулами в объеме («трехмерная пористость» адсорбированной фазы, авторами принята величина $\epsilon_v = 0,26$, соответствующая плотнейшей гексагональной упаковке сфер), M - масса грамм-молекула адсорбата, ρ - его плотность (в расчетах Брунауэра для азота использована величина $\rho = 0,808 \text{ г/см}^3$, соответствующая жидкой фазе), N - число Авогадро.

* расшифровка уравнения по ⁵¹⁾

Использованные при расчете ω азота значения констант вызывают много замечаний. Так, величина ϵ_v может соответствовать лишь твердой, а не жидкой фазе, т.к. образование жидкой фазы сопровождается ростом значений ϵ_v (например, до $\epsilon_v \sim 0,40$), не убедительна необходимость плотнейшей упаковки молекул в монослое (величина ϵ_s), т.к. по современным данным адсорбированные молекулы сохраняют свободу к перемещениям, кроме того, молекула азота не совсем сферична и т.д.

Особые замечания вызывает тот факт, что уравнение (32) применимо только для расчетов величины ω для азота, расчеты для других адсорбатов дают значения ω_i , при которых величины поверхности не согласуются. В результате в литературе сложилась парадоксальная ситуация: величина ω для азота рассчитана по уравнению (32), а для всех других адсорбатов используются, как правило, не расчетные, а «приведенные» значения $\omega_{пр}$, дающие согласованные с азотом значения удельной поверхности. Согласование проводится по соотношениям типа $a_{m1} \omega_1 = a_{m2} \omega_2$, где значения с индексом (1) относятся к азоту, с индексом (2) - другому адсорбату, величины емкости монослоя a_m определяются экспериментально, а значения $\omega_2 = \omega_{пр}$ рассчитывается при $\omega_1 = 0,162 \text{ нм}^2$. Обширный список «приведенных» значений $\omega_{пр}$ для разных адсорбатов предложен в⁵²⁾.

Несмотря на критику корректности определения величины ω для азота по Брунауэру, необходимо признать, что эта величина достаточно правдоподобна, о чем свидетельствуют многочисленные сопоставления вычисленных этим методом значений $A_{БЭТ}$ с независимыми определениями поверхности. Так, например, сравнение геометрической поверхности гладких стеклянных волокон⁵³⁾ и шариков^{54,55)} показывает, что отклонения от значения $\omega_{N_2} = 0,162 \text{ нм}^2$ не превышают 5%. Однако, по электронно-микроскопическим исследованиям графитизированной сажи Sterling FT по⁵⁶⁾ значение $\omega_{N_2} = 0,19 \text{ нм}^2$, что указывает на возможность образования более рыхлой упаковки в монослое.

Вариант выхода из этого парадокса предложен в⁵¹⁾.

Эквивалентный диаметр проекции молекулы на плоскость в общем случае равен $D_A = (4 A_{\Pi}/\pi)^{1/3}$, где A_{Π} - площадь проекции, для сферических молекул $D_A = D_V$, где $D_V = (6 M/\pi r N)^{1/3}$

- эквивалентный объемный диаметр, но для несферических молекул $D_A \neq D_V$, кроме того, для молекул анизотропной формы значения D_A могут изменяться в некотором диапазоне, определяемым максимальным (A_{max}) и минимальным A_{min} значением площади проекции. Так, для несферической молекулы азота $\omega_{min} = 0,0707 \text{ нм}^2$ и $A_{max} = 0,1026 \text{ нм}^2$, соответствующие значения D_A могут изменяться в диапазоне 0,361-0,300 нм.

Использование рекомендованных в^{30,52)} «приведенных» значений $\omega_{пр}$ для разных адсорбатов при их неспецифической адсорбции и $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$ для азота позволяет оценить «экспериментальные» значения «двумерной порозности» ϵ_s по уравнению⁵¹⁾:

$$\epsilon_s = 1 - A_{max}/\omega_{пр} \quad (33)$$

Оказалось, что это уравнение приводит к близким величинам плотности упаковки молекул в «бэтовском монослое»: величина ϵ_s для азота 0,383; для аргона, криптона, ксенона, CO_2 , бензола, CCl_4 и других (всего рассмотрено 33 распространенных адсорбтива) величина ϵ_s изменяется в диапазоне 0,32-0,38, среднее значение близко -0,35. Такая упаковка молекул в монослое существенно рыхлее обычно принимаемой плотнейшей ($\epsilon_s = 0,093$). Этот результат позволяет полагать, что «бэтовский монослой» при нелокализованной (неспецифической) адсорбции в действительности соответствует переходу от двумерного газа к двумерной конденсированной фазе с относительно рыхлой упаковкой молекул, обеспечивающей их мобильность.

Кроме того, в случаях заведомо неспецифической адсорбции этот результат позволяет проводить независимую оценку величин $\omega_{пр}$ по величине максимальной проекции молекулы при $\epsilon_s \sim 0,35$.

Естественно, вычисляемые по уравнению (33) значения ϵ_s соответствуют средней «двумерной пористости». При адсорбции на реальной поверхности могут сосуществовать участки (кластеры) с повышенной и пониженной плотностью упаковки молекул в соответствии с действительным энергетическим профилем, определяемым атомным составом и структурой^{57,58)}. Реальная динамика изменений структуры монослоя при физической адсорбции может наблюдаться визуально, например, с помощью эмиссионного проектора. При этом поведение клас-

теров зависит от давления, температуры и соотношения энергий когезии и адгезии⁵⁸⁾, но эти вопросы выходят за рамки данной работы. Отметим лишь, что нижний предел локальных изменений ϵ_s соответствует плотнейшей гексагональной упаковке ($\epsilon_s = 0,093$), в качестве верхнего предела при регулярной упаковке не касающихся молекул на поверхности может быть принята величина $\epsilon_s = 0,698$, которая по⁵⁹⁾ соответствует максимально рыхлому расположению непересекающихся кругов на плоскости, при котором отсутствуют места, позволяющие разместить хотя бы один дополнительный круг без наложения. Изменения ϵ_s для нерегулярных упаковок по нашим данным ограничены диапазоном $0,17 < \epsilon_s < 0,53$, где верхний предел также соответствует максимально рыхлой упаковке, не содержащей дополнительных участков, доступных для молекул. Заметим, что регулярные упаковки возможны при локализованной адсорбции молекул на определенных центрах, расположение которых на поверхности кристаллических граней вполне может быть упорядоченным. Например, при адсорбции паров воды на гидратированной поверхности SiO_2 величина $\omega_{\text{пр}} \sim 0,25 \text{ нм}^2$, расчетное значение $\epsilon_s = 0,68$, т.е. близко предельно-рыхлому значению по⁵⁹⁾. При адсорбции паров воды на гидратированной поверхности оксидов алюминия $\omega_{\text{пр}} \sim 0,12-0,15 \text{ нм}^2$, расчетная величина $\epsilon_s = 0,33-0,46$, т.е. из-за высокой плотности центров приближается к значениям ϵ_s , характерным для неспецифической адсорбции.

Еще более сложные проблемы возникают при использовании метода БЭТ для определения поверхности тонкопористых и, особенно, микропористых систем. Заметим, что модель БЭТ не предусматривает наличия микропор, в ней постулируется энергетическая однородность поверхности адсорбента, причем энергетика адсорбции во всех последующих слоях, кроме первого, принимается идентичной, но отличающейся от энергетики взаимодействия в первом слое. В то же время в микропорах силовые поля соседних стенок перекрываются, что приводит к росту адсорбционного потенциала, соответствующему повышению теплот и величин адсорбции в области малых P/P_0 . По⁶⁰⁻⁶⁵⁾ это приводит к особому механизму адсорбции, согласно которому происходит не покрытие стенок пор, а их объем-

ное заполнение. Наиболее последовательно такой «объемный» подход разрабатывался школой академика М.М.Дубинина (теория объемного заполнения микропор - сокращенно ТОЗМ)^{39-43,60-64)}.

Для дальнейшего полезно отметить несколько отличающуюся от подходов ТОЗМ концепцию заполнения микропор, развиваемую в работах Синга с соавт.^{30,66,67)}. Здесь выделяется группа «первичных» микропор с размерами плоских щелей до 2 молекулярных диаметров адсорбтива и группа «вторичных» микропор с размерами до 5 молекулярных диаметров (что близко ультрамикропорам и супермикропорам, введенным М.М.Дубининым).

Потенциал адсорбции в первичных микропорах приблизительно в 2 раза выше, чем для плоской поверхности, такие поры заполняются по объемному механизму при $P/P_0 < 0,01$. Плотность адсорбированной фазы из-за одновременного антибатного действия стерических факторов и повышенного адсорбционного потенциала в общем случае отличается от плотности, соответствующей нормальной жидкости.

Потенциал адсорбции в более широких «вторичных» микропорах отличается от потенциала для плоской поверхности менее существенно. Заполнение таких пор растянуто в диапазоне $P/P_0 = 0,02-0,2$ и начинается с образования монослоя («первичная адсорбция»), что резко снижает размер оставшейся свободной части пор и создает условия для «вторичной» адсорбции по кооперативному механизму, при котором адсорбирующиеся молекулы или их группы одновременно взаимодействуют с адсорбционными слоями на противоположных стенках пор. Начальный этап «кооперативного» взаимодействия может сопровождаться образованием рыхлой упаковки адсорбированных молекул с последующим доуплотнением до величин, характерных для объемной жидкой фазы. Все процессы завершаются в указанном диапазоне P/P_0 .

Для всех микропористых систем с пренебрежимо малым вкладом адсорбции в мезо- и макропорах характерны изотермы 1 типа - с крутым подъемом в области малых P/P_0 и почти горизонтальным участком в области насыщения, причем по³⁰⁾ для микропористых систем с широкими (вторичными) микропорами характерен более плавный переход к области плато с

соответствующим его смещением в сторону больших P/P_0 . В координатах уравнения БЭТ такие изотермы линеализируются в малом диапазоне значений P/P_0 , формально рассчитываемые значения $A_{\text{БЭТ}}$ часто неоправданно велики. Так, в³⁰⁾ приведен пример (по данным⁶⁸⁾), где величина $A_{\text{БЭТ}}$ микропористого саранового угля оказалась близкой 3000 м²/г, т.е. превышает предельное значение ~1700 м²/г, которое мог бы иметь углерод, образованный из доступных с обеих сторон графитовых слоев толщиной в один атом.

Одно из возможных объяснений может быть основано на некорректности использования тех же, что и для непористых систем, значений мономолекулярных площадок ω в «бэттовском» монослое.

Действительно, в микропорах с характерной для углей щелевидной формой и размером порядка двух молекулярных диаметров (для азота ~0,6 нм) различия концепций «объемного» и «поверхностного» заполнения нивелируются: в любом случае в таком ограниченном геометрическом пространстве может образоваться или объемный слой толщиной в две молекулы или по монослою на каждой из поверхностей щели, т.е. в итоге тот же слой в две молекулы. Однако, значения ω , соответствующие моменту образования такого «монослоя», могут быть ниже из-за более плотной упаковки молекул в пространстве с повышенным адсорбционным потенциалом (геометрическая допустимость снижения значений ϵ_s рассмотрена выше). Одновременно пространственные ограничения могут приводить к снижению плотности из-за «стеночных» и фрактальных эффектов.

По^{69,70)} упаковка молекул азота в первичных микропорах при 77 К соответствует не состоянию объемной жидкости, а скорее более плотной упаковке твердофазного азота. Еще более сложна ситуация при адсорбции паров воды, определяемой в совокупности совместным действием химии поверхности (концентрация, расположение и природа активных центров, с которыми адсорбированные молекулы специфически взаимодействуют за счет диполей или водородных связей⁷¹⁾), размером и формой микропор⁷²⁻⁷⁵⁾. Здесь в случае углеродных адсорбентов с щелевидной формой микропор по^{72,73)} стабильная структура воды, связанная водородными связями, может образовываться только при ширине микропор более 0,5 нм.

Снижение размера или переход к микропорам, например, цилиндрической формы (цеолиты типа ZSM-5 или силикалиты) существенно уменьшает плотность адсорбированной фазы воды^{72,73)}.

В то же время для многих углеродных микропористых тел часто выполняется правило Гурвича⁷⁶⁾, согласно которому величины адсорбции разных адсорбтивов приближенно равны объему пор (в данном случае - микропор), деленному на плотность соответствующей нормальной жидкой фазы^{30,45)}. Однако, в наиболее общем случае значения величин ω для микропористых систем проблематичны, как проблематична и допустимость применения уравнения БЭТ для измерения суммарной поверхности таких систем. В следующем разделе приведены примеры, когда модификация поверхности без изменения геометрии также приводит к существенным изменениям значений ω , «не замечаемым» методом БЭТ. В связи с этим, несмотря на сохраняющуюся популярность метода БЭТ как наиболее распространенного полуэмпирического подхода для измерения удельной поверхности, непрерывно ведется поиск независимых методов, также основанных на анализе адсорбционных измерений. В настоящее время все более популярными становятся методы, которые в совокупности могут быть названы сравнительными^{30,77-78)}.

2.2.2. Сравнительные методы измерения удельной поверхности и объема микропор по адсорбционным измерениям

Предшественником этой группы методов была, по-видимому, работа Шалла⁷⁹⁾, где впервые выдвинута идея общей для многих макропористых систем разной химической природы стандартной изотермы адсорбции азота в виде:

$$\alpha (P/P_0) = a (P/P_0)/A \quad (34)$$

где $a(P/P_0)$ - равновесные величины адсорбции при относительном давлении P/P_0 , A - величина геометрической поверхности исследуемого образца ($v^{79)$ измерена методом БЭТ), $\alpha (P/P_0)$ - соответствующие удельные величины адсорбции, отнесенные к единице поверхности. Оказалось, что изотермы адсорбции азота при 77 К, измеренные на ряде типичных сис-

тем, в координатах уравнения (34) описываются единой кривой, (хотя и с некоторым разбросом экспериментальных точек).

Далее удельные адсорбционные свойства различных систем подробно исследованы в цикле работ школы А.В.Киселева⁸⁰⁻⁸⁴, где получен ряд принципиальных результатов (вклад специфичности адсорбционного взаимодействия, усиление адсорбционного потенциала в микропорах и т.д.). Основанный на таких подходах метод расчета удельной поверхности впервые независимо предложен в работах^{85,86}. Хронологически первыми были Дубинин и Заверина⁸⁵, но их публикация оказалась незамеченной и забытой, поэтому в литературе пионерским обычно^{30,33-35} считается t-метод Липпенса и де Бура^{86,87}, который быстро нашел признание и многих последователей. Предложен ряд модификаций этого метода³⁰, среди наиболее известных отметим МР-метод Брунауэра с соавт.⁸⁸, α_s -метод Синга⁸⁹, n-метод Пирса⁹⁰, t-f-метод Дубинина и Кадлеца⁹¹⁻⁹², сравнительный метод⁷⁸ и другие^{30,93,94}.

По существу, все эти методы сводятся к выделению вкладов адсорбции в микропористой составляющей V (P/P_0) и на поверхности мезопор A_α . В результате изотерма адсорбции α (P/P_0) может быть представлена в виде

$$\alpha(P/P_0) = V(P/P_0) + A_\alpha \alpha(P/P_0) \quad (35)$$

где $\alpha(P/P_0)$ - удельные (стандартные) величины адсорбции на поверхности мезопор. Получаемая после предельного заполнения объема микропор при $V(P/P_0) = \text{Const} = V_\mu$ линейная зависимость $\alpha(P/P_0)$ от $\alpha(P/P_0)$ позволяет рассчитывать значения V_μ (из отрезка, получаемого экстраполяцией линейной зависимости до оси ординат) и A_α (из тангенса угла наклона). Отметим, что равновесное заполнение щелевидных микропор с размерами порядка двух молекулярных диаметров должно завершаться до образования монослоя на поверхности мезопор, т.к. при $(P/P_0)_m \sim ((1+(C_{\text{БЭТ}})^{0,5})^{-1})$ поры такого размера должны заполняться за счет смыкания адсорбционных пленок и при отсутствии дополнительного адсорбционного потенциала микропор¹⁶.

Предложенные разными авторами модификации метода отличаются способом выражения стандартных величин адсорбции (в виде среднестатистической толщины адсорбционного

слоя t в t-методе⁸⁶); соотношения $\alpha/\alpha_{0,4}$ в α_s -методе Синга³⁰), где $\alpha_{0,4}$ - значение удельной адсорбции при $P/P_0 = 0,4$; среднестатистическом числе монослоев в методе Пирса⁹⁰) и т.д.; все эти величины могут быть взаимно пересчитаны) и самими величинами адсорбции, измеренными с разной точностью на «стандартах» разной химической природы с разными величинами поверхности.

Выбор этих величин в качестве «стандартных» и является ключевым моментом всех вариантов сравнительного метода.

Предложенная первоначально Шаллом⁷⁹ **стандартная изотерма** адсорбции азота при 77 К с повышением прецизионности измерений и расширением круга исследуемых систем многократно проверялась и уточнялась (см. например, работы^{30,90,95,104}), обзор этих работ и различных вариантов сравнительного метода приведен в³⁰.

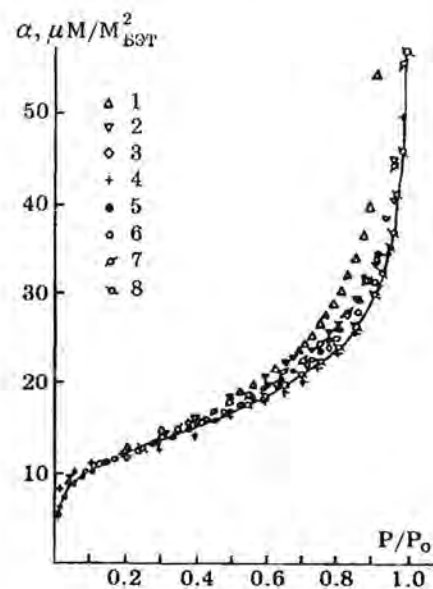


Рис. 6 Стандартные изотермы адсорбции азота по данным: 1-⁹⁶), 2-⁹⁹), 3-⁷⁹), 4-⁹⁰), 5-⁶⁹), 6-³⁰), 7-¹⁰¹), 8-⁹⁸).

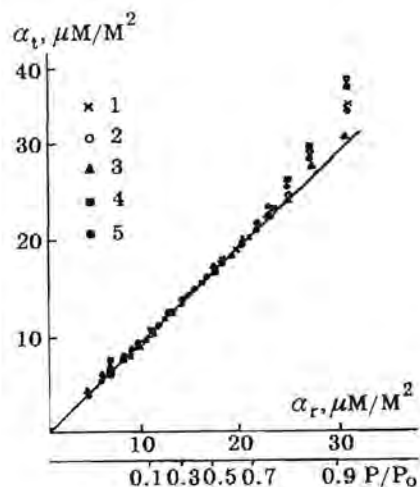


Рис. 7 Стандартные изотермы разных авторов в сравнительных координатах: 1 - по данным³⁰⁾; 2 - по⁶⁹⁾; 3 - по¹⁰²⁾; 4 - по⁷⁶⁾; 5 - по⁹⁰⁾; стандарт сравнения - данные⁹⁸⁾

Сводка результатов ряда авторов показана по⁷⁷⁾ на рис.6, на рис.7 различные стандартные изотермы сопоставлены в сравнительных координатах, в качестве стандарта сравнения использована изотерма, предложенная в⁹⁸⁾.

Из рисунков 6 и 7 видно, что изотермы различаются в основном в области $P/P_0 > 0.5$, где возможно завышение величин адсорбции из-за дополнительного вклада капиллярной конденсации на искривленной поверхности. Приведенная в⁹⁸⁾ стандартная изотерма основана на исследовании 15 непористых систем разной химической природы (термическая сажа, оксиды и гидроксида, металлы и т.д.) с удельной поверхностью 0.3-1,5 м²/г, величины которой коррелировались с результатами электронно-микроскопического и дисперсионного анализа, проведенного с помощью анализатора Култер ТА-II. Все остальные приведенные на рисунках изотермы получены на системах с более высокой удельной поверхностью (и, соответственно, большей кривизной), где вклад капиллярной конденсации более вероятен. Кроме того, при построении стан-

дартной изотермы⁹⁸⁾ использовались не суммарные (интегральные) величины адсорбции, а их приращения, что позволило устранить вклад природы поверхности⁷⁷⁾. В области $0,2 < P/P_0 < 0,75$ эти приращения совпадали с полученными из стандартной изотермы Синга³⁰⁾, измеренной на непористом гидроксидированном кремнеземе с удельной поверхностью 36 м²/г. При более высоких значениях P/P_0 изотерма Синга давала завышенные значения приращений, которые можно также объяснить вкладом капиллярной конденсации. Поэтому изотерма⁹⁸⁾ «состыкована» с изотермой³⁰⁾ в области $P/P_0 < 0,75$, а далее «расходится».

Предложенные в литературе стандартные изотермы могут «расходиться» не только в области капиллярной конденсации (высокие P/P_0), но и в области малых P/P_0 из-за влияния химической природы поверхности³⁰⁾. В связи с этим рекомендовалось^{103,104)} подбирать стандартные изотермы по близости значений $S_{БЭТ}$ для исследуемого и стандартного образца, предложен ряд стандартных изотерм для разных интервалов значений $S_{БЭТ}$. Однако, этот метод порочен в принципе, т.к. наличие микропор, сопровождаемое увеличением адсорбционного потенциала, приводит к существенному росту значений $S_{БЭТ}$ для суммарной изотермы, не влияя на удельные приращения адсорбции на поверхности мезо- и макропор^{30,97,98)}. Кроме того, как будет показано ниже, модификация поверхности также сопровождается изменениями значений константы $S_{БЭТ}$.

По мнению Синга³⁰⁾, выбор стандарта сравнения должен основываться на подобии химической природы поверхности. Однако, ввиду возможных существенных различий структуры и химического состава поверхности и объема такое обоснование также неоднозначно.

В работах^{96,98)} отмечено (и, по-видимому, впервые), что при расчетах поверхности сравнительным методом определяющее значение имеют не интегральные значения α (P/P_0), а их приращения. В этом отличительная особенность предложенного автора варианта сравнительного метода. Остальные методы измерения поверхности являются по сути интегральными, учитывающими суммарные величины адсорбции, начиная от нулевого заполнения.

Известно, что область малых заполнений при физической

адсорбции чувствительна к химической природе поверхности³⁰), но ее покрытие адсорбционной пленкой устраняет это влияние. По прецизионным данным Роукероля с соавторами¹⁰⁵), критическая толщина экранирующей пленки, например, при адсорбции паров воды составляет 1,5-2,0 монослоя. Близкие результаты получены и при использовании в качестве адсорбата бутанола, *n*-декана и др. (в¹⁰⁵) исследовано влияние 9 разных сорбтивов на 11 системах с разной химической природой поверхности).

Работа¹⁰⁵) может рассматриваться как независимое экспериментальное доказательство существования области сравнительных графиков, где приращения величин адсорбции не зависят от химической природы поверхности. Одновременно эта работа реабилитирует «абсолютный» метод определения удельной поверхности, предложенный еще в 1944 году Гаркинсом и Юра¹⁰⁶). Метод¹⁰⁶) основан на измерении теплот смачивания образцов с экранированной поверхностью, суммарное тепловыделение пропорционально величине геометрической поверхности, покрытой экранирующей адсорбционной пленкой. Однако, по данным¹⁰⁶), необходимая толщина такой пленки составляет 5-7 монослоев, что соответствует равновесным значениям P/P_0 , близким единице. В пористых образцах при таких условиях практически неизбежно неопределенное сокращение поверхности из-за капиллярной конденсации, в непористых порошках также возможна капиллярная конденсация в стыках между частицами. Снижение толщины экранирующей пленки позволяет частично устранить эти осложнения. Но вернемся к сравнительному методу.

На рис. 8а приведены в сравнительных координатах изотермы адсорбции азота на графитизированной саже, содержащей разные количества предварительно адсорбированного метанола, количество которого формально выражено через число монослоев Θ_m .

В качестве стандарта сравнения использована изотерма адсорбции азота на той же исходной (не модифицированной метанолом) саже (экспериментальные данные¹⁰⁷), их анализ по¹⁰⁸). Из рисунка видно, что существует область адсорбции азота, возникающая после экранировки влияния модификатора, в которой приращения адсорбции уже не зависят от содер-

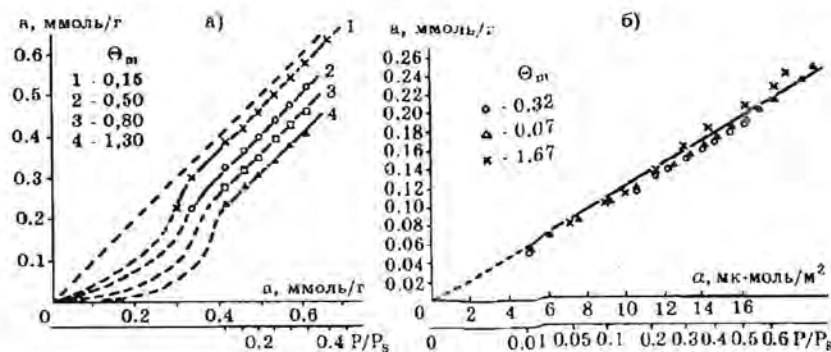


Рис. 8. Сравнительные графики изотерм адсорбции при 77,5 К: а) азота на графитированной саже, модифицированной метанолом; б) аргона на микропористом силикагеле, модифицированном CCl_4 .

жения модификатора (и сравнительные графики взаимопараллельны).

Аналогичные графики получены при анализе изотерм адсорбции азота на кварце, модифицированном метанолом и парами воды, аргона на графитизированной саже¹⁰⁸), азота и криптона на саже, модифицированной поли-(метил-цианпропил-фенил)-силоксаном OV-225⁹⁸) и т.д. Анализ подобных изотерм методом БЭТ показывает значительное снижение расчетной удельной поверхности, возрастающее с увеличением содержания модификатора. Одновременно существенно снижаются и значения $S_{БЭТ}$. Однако, существенные изменения геометрической поверхности подобных макропористых систем при введении малых количеств модификатора маловероятны, для корректировки необходимо введение каких-то значений ω и т.д. Между тем постоянство приращений величин адсорбции на сравнительных графиках прямо свидетельствует о неизменности геометрической поверхности.

Графики типа показанных на рис. 8а характерны для прочно адсорбирующихся модификаторов (и при ограниченном их количестве), которые при охлаждении до 77 К, необходимом для измерения адсорбции азота, аргона и др. остаются на поверхности в виде двумерной адсорбированной фазы. По^{109,110}) для этого необходимо, чтобы дифференциальная энтальпия ад-

сорбции была выше энтальпии сублимации, в противном случае - при слабом взаимодействии модификатора с поверхностью - модификатор переходит в трехмерную твердую фазу, образуя кластеры или частицы, экранирующие малую часть поверхности. Такая ситуация экспериментально обнаружена, например, при адсорбции аргона на поверхности графитизированной сажи, модифицированной парами воды или макропористых силикагелей, модифицированных CCl_4 ¹⁰⁸, пример, см. рис. 8б. В этих случаях методы БЭТ и сравнительный могут «не замечать» наличия модификатора, собирающегося при охлаждении в крупные частицы, практически не влияющие на суммарную поверхность и адсорбционные свойства системы.

На рис. 9 схематично показаны три основных типа сравнительных графиков, которые могут быть получены при анализе экспериментальных изотерм адсорбции.

При непористом стандарте линейная часть графиков соответствует области полимолекулярной адсорбции, а отклонения от линейности в области больших заполнений - началу капиллярной конденсации, в общем случае подобные графики могут быть описаны уравнением типа

$$a(P/P_0) = V^0 + A_\alpha \alpha(P/P_0) + a_{\text{кк}}(P/P_0) \quad (36)$$

где $a(P/P_0)$ и $\alpha(P/P)$ - величины адсорбции на исследуемом и стандартном образцах (при одинаковых значениях P/P_0), $a_{\text{кк}}$ - дополнительный вклад капиллярной конденсации на исследуемом образце (случай отклонения сравнительного графика «вверх»; наблюдаемое иногда отклонение «вниз» может быть связано со снижением адсорбции из-за сокращения поверхности A_α), A_α - поверхность мезо- и макропор, V^0 - величина, получаемая экстраполяцией линейной области графика до оси ординат.

В показанном на рис. 9а общем случае графики типа II ($V^0 > 0$) соответствуют ситуациям, связанным с дополнительной адсорбцией в объеме микропор или специфической адсорбцией (хемосорбцией); графики типа III ($V^0 < 0$) - когда специфика взаимодействия с поверхностью проявляется в заниженных величинах адсорбции в начальной области (например, часть активных мест на поверхности занята сильно взаимодействующим с ней модификатором), в случае пористого стандарта возможны ситуации, когда стандарт имеет больший объем микропор, чем «исследуемый образец» и т.д. Наконец, графики типа I указывают на отсутствие микропор или специфического взаимодействия или достаточно полную взаимную компенсацию их влияния. Полезно отметить, что «стандартное» значение константы $S_{\text{БЭТ}}$ для адсорбции азота ~100 в ситуациях, соответствующих графикам типа II, величина $S_{\text{БЭТ}}$ обычно существенно увеличивается, и снижается в ситуациях типа III.

Графики всех трех типов получены нами при сравнительном анализе изотерм адсорбции азота и аргона на большом числе макропористых систем с разной химической природой поверхности (кварц, полипропилен, тефлон, TiCl_4 , MgCl_2 , кристаллы CCl_4 и H_2O , AgI , модифицированный ксеноном и т.д.¹⁶). Специфичность природы поверхности проявляется во всех случаях лишь в начале изотермы, приращению в полимолекулярной области пропорциональны поверхности. В качестве дополнительного примера на рис. 9б показаны сравнительные графики, реализуемые при использовании предложенного в^{111,112} метода определения микропористости, основанного на

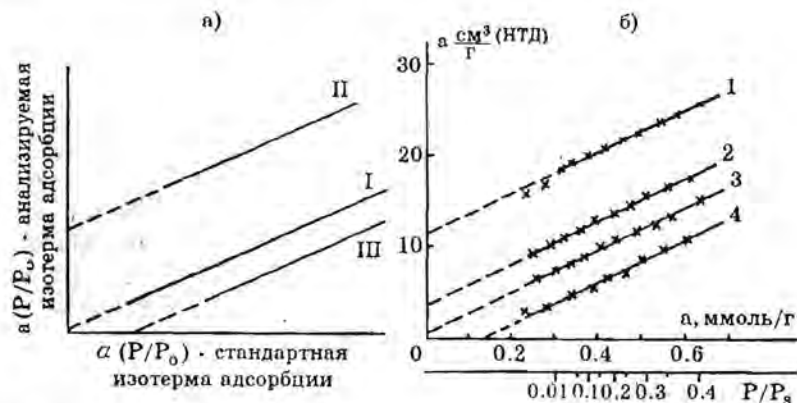


Рис. 9. Сравнительные графики изотерм адсорбции: а) - типовая форма; б) полученные в³⁰ по данным¹¹²; адсорбция азота на микропористом рутиле после адсорбции нонана и тренировки 2 - (520 К); 3 - (420 К); 4 - (300 К); 1 - без введения нонана.

преадсорбции нонана. Идея метода - в заполнении микропор адсорбатом, который далее в подобранных условиях удаляется с поверхности мезопор, но полностью остается в объеме микропор (насыщение нонаном при 77 К, откачка при 293-725 К с последующим измерением низкотемпературных изотерм адсорбции азота).

Приведенные на рис.96 графики получены при увеличении остаточного содержания нонана в ряду от 1 до 4. Графики 1 и 2 относятся к типу II, здесь микропоры полностью или частично свободны от нонана, график 4 - ситуация, когда часть нонана осталась на поверхности мезопор на практически полном заполнении микропор (эффект модификации поверхности), наконец, график 3 относится к типу I - за счет полного удаления нонана с поверхности мезопор и заполнения микропор или из-за эффекта компенсации. Существенно, что величина поверхности A_{α} , определенная из наклона графиков, остается практически постоянной ($21,5 \pm 0,5 \text{ м}^2/\text{г}$) вне зависимости от содержания. По нашему мнению в целом метод^{111,112} не имеет каких-либо существенных преимуществ перед методически более простым сравнительным методом⁷⁷.

Из проведенного в данном разделе обсуждения следует, что сравнительный метод, основанный на сопоставлении приращений величин адсорбции в области полимолекулярных заполнений, представляется достаточно надежным для определения поверхности мезо- и макропор A_{α} . При измерении объема микропор возможны осложнения, обусловленные специфической адсорбцией, неполным освобождением микропор и т.д. Выбор стандарта сравнения в общем случае определяется условиями задачи, для измерения A_{α} удобнее использовать стандартные изотермы, измеренные на непористых образцах. Выбор адсорбата также определяется задачами и возможностями исследования, в качестве стандартной изотермы адсорбции азота на непористых системах можно рекомендовать предложенную в⁹⁸ (включающую изотерму адсорбции Синга с соавт.³⁰), табличные изотермы адсорбции аргона и CCl_4 даны в³⁰, уравнение стандартной изотермы адсорбции C_6H_6 - в¹¹³.

2.2.3. Теория объемного заполнения микропор

Один из общепризнанных современных подходов к описанию и исследованию адсорбционно-текстурных свойств микропористых углеродных материалов основан на теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разрабатываемой школой академика М.М.Дубинина с середины 40-х годов^{39-43,60-64,85,114}; в последние десятилетия положения этой теории приняты и развиваются и в работах ведущих зарубежных ученых^{30,115-120}. Эта теория прошла длительный эволюционный путь, здесь рассмотрим лишь ее современные положения, базируясь на обзорных работах¹¹⁹⁻¹²⁷.

В общем случае для анализа изотерм адсорбции на системах, содержащих микро- и мезопоры, сначала используется сравнительный метод для разделения составляющих адсорбции в микро- и мезо- (плюс макро-) порах. В ранних работах школы Дубинина предпочтение отдавалось предложенной в^{91,92} модификации сравнительного метода, названной γ -F-методом, для этого изотерма представлялась в виде

$$a = Fa_{\mu a} + \gamma A_{\alpha} \quad (37)$$

где F - степень заполнения объема микропор, γ - стандартная удельная величина адсорбции на поверхности мезопор (аналог a), процедура расчета описана, например, в¹²². В последних работах^{121,125,126} расчеты проводятся при $F = 1,0$, т.е. допущении практически полного заполнения микропор при низких значениях P/P_0 (например, для бензола $F=1,0$ при $P/P_0 > 0,4$). Зависимость $\gamma(P/P_0)$ для углеродных адсорбентов выражается в виде таблиц или интерполяционных аналитических выражений¹¹³.

Анализ экспериментальных данных в координатах зависимости $a(\gamma)$ позволяет определить предельную величину адсорбции в микропорах a_{μ} , поверхность мезопор A_{α} , а также изотерму адсорбции в микропористой составляющей $a_{\mu}(P/P_0)$. Последняя далее анализируется в рамках основного уравнения ТОЗМ, которое может быть записано в виде:

$$a_{\mu} = W_0 \exp[-(A'/\beta E_0)^n] \quad (38)$$

В этом уравнении $A' = RT \ln(P_0/P)$ - изменение свободной

поверхностной энергии при стандартном состоянии объёмной жидкой фазы, находящейся при температуре T в равновесии с насыщенным паром (дифференциальная молярная работа адсорбции), W_0 -пределный объем сорбционного пространства микропор, доступных для используемого адсорбата, E_0 - характеристическая энергия адсорбции стандартного пара в данной микропористой системе ($E_0 = A'$ при $P/P_0 = e^{-1} = 0,368$), β - коэффициент подобия (аффинности), учитывающий (наряду с величиной давления насыщенных паров P_0) природу адсорбата.

В классическом варианте ТОЗМ, предложенным впервые Дубининым и Радущкевичем¹⁰⁴, величина показателя степени $n = 2,0$ (уравнение ДР), что следует из принятого допущения о нормальном (гауссовском) распределении степени заполнения объема микропор Θ по значениям A' . Уравнение ДР может быть записано в форме

$$\Theta = W/W_0 = \exp[-B(T/\beta \lg(P_0/P))^2] \quad (39)$$

где коэффициент B является текстурной характеристикой. Из сопоставления уравнений (39) и (40) несложно установить взаимосвязь между B и параметром E_0 (с размерностью кДж/моль):

$$B = (2,303R/E_0)^2 = 3,67 \cdot 10^{-4} / E_0^2 \quad (40)$$

Общее уравнение (39) с разными целочисленными значениями показателя n предложено Дубининым и Астаховым (уравнение ДА)^{163,128}. При $n=2,0$ это уравнение соответствует ситуациям, когда степень заполнения объема микропор связана с величинами A' распределением Вейбула. Значения показателя n могут изменяться в диапазоне от 4,0 до 1,0, снижаясь с ростом размера микропор (уменьшением значений E_0)¹²⁸. Далее О.Кадлец¹²⁹ распространил этот подход и на дробные значения показателя n .

Анализ экспериментальных изотерм адсорбции в координатах уравнения ДР для систем с широким распределением микропор часто дает два линейных участка, в связи с чем в ранних модификациях ТОЗМ широко использовалось двучленное уравнение ДР вида

$$W_0 = W_{01} \exp[-(A'/\beta E_{01})^2] + W_{02} \exp[-(A'/\beta E_{02})^2] \quad (41)$$

где параметры W_0 и E_0 с индексами (1) и (2), относятся, соот-

ветственно, к разным группам пор (например, W_{01} и E_{01} - к микропорам, а W_{02} и E_{02} - супермикропорам¹³⁰). Аналогичное двучленное уравнение может применяться и при разных значениях показателя степени n .

Более общий подход предложен в работах Стекли и Дубинина¹³¹, где изотерма адсорбции в микропористой системе с широким распределением размеров представляется суммой изотерм, каждая из которых соответствует заполнению узкой группы пор с собственными значениями параметров E_0 (или B) и W_0 . Далее принимается нормальное (гауссовское) распределение объема по размерам микропор, что приводит к уравнениям:

$$W_0 = \int W_{0i} \exp[-(A'/\beta E_{0i})^2] f(E_0) dE_0 \quad (42)$$

$$dW_0/dx = \frac{W_{0i}}{\delta\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(X_0 - X_i)^2}{2\delta^2}\right] \quad (43)$$

где $f(E_0)$ - вероятностная плотность распределения E_0 , W_0 - суммарный объем микропор, W_{0i} - объем микропор с характерным размером X , X_0 - размер микропор, соответствующий максимуму их распределения, все размеры выражаются в рамках модели плоскощелевидных пор как полуширина микрощелей, δ -дисперсия распределения микропор.

Важной особенностью этого подхода является использование корреляций между полушириной микропор X и текстурными адсорбционными характеристиками E_0 или B . Такие корреляции получены при исследовании одних и тех же микропористых углей с узким распределением микропор по размерам методами адсорбции, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей^{9,120,132,136}, теплот смачивания с использованием методики «молекулярных шупов»^{9,135,136}. В ранних работах использовалась корреляция вида¹¹⁹⁻¹²²:

$$E_0 X_0 = K = 12 \text{ кДж нм/моль} \quad (44)$$

В работах Стекли^{9,134,135}, основанных на методе молекулярных шупов, показано, что величина K зависит от размера микропор и предложен ряд более сложных корреляционных

зависимостей. В итоге для практически важного диапазона размеров (полной ширины $L = 2X$) $0,4 < L < 2$ (размеры в нм) предложено уравнение⁹⁾

$$L = 10,8 / (E_0 - 11,4) \quad (45)$$

или

$$K = 10,8 - 11,4L \quad (46)$$

(L в нм, E_0 и K в кДж/моль)

Применение этих уравнений несколько осложняет расчеты, поэтому в работах Дубинина¹²¹⁾ предлагается использовать уравнение (44) с откорректированной величиной $K = 10$ кДж/моль.

Интегрирование уравнения (42) с соответствующими подстановками выражений (43) и (44) дает уравнение Дубинина-Стекли (уравнение ДС,¹³¹⁾), которое может быть записано в виде:

$$W = \frac{W_0}{\sqrt{1 + 2m\delta^2 A'^2}} \exp \left[-\frac{mX_0^2 A'^2}{1 + 2m\delta^2 A'^2} \right] \cdot \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{X_0}{\delta \sqrt{2} \sqrt{1 + m\delta^2 A'^2}} \right) \right] \quad (47)$$

где $m = (\beta K)^{-2}$, величина K - параметр уравнения (47).

Для одностороннемикропористых систем $\sigma = 0$ и $\operatorname{erf}(\infty) = 1,0$, в результате уравнение ДС сводится к одночленному уравнению ДР (39).

Анализ экспериментальных данных по уравнению ДС¹²⁵⁾, позволяет определить три основных текстурных параметра ПУМ: величину суммарного объема доступных микропор W_0 , их полуширину в максимуме распределения X_0 и дисперсию распределения σ . На рис.10 в качестве примера приведены данные⁹⁾, в которых дифференциальные кривые распределения объема микропор по размерам (полная ширина $L = 2X$), вычисленные из изотерм адсорбции бензола по уравнению (45), сопоставлены с результатами измерений методом молекулярных щупов (в сочетании с иммерсионной калориметрией).

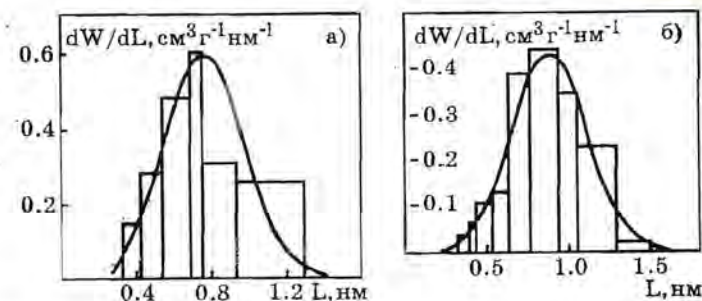


Рис.10. Расчет распределения объема микропор по характерным размерам из изотерм адсорбции (куполаобразные кривые) и методом молекулярных щупов (номограммы из прямоугольников)⁹⁾: а - уголь САГ-А; б - уголь СМ.

Результаты расчета из изотерм даны в виде куполообразных кривых, методом щупов - в виде номограмм, где границы каждого прямоугольника по оси абсцисс соответствуют минимальному и максимальному размерам молекулы-щупа. На рисунке даны результаты исследования двух активированных углей с характеристиками: уголь САГ-А ($W_0 = 0,316$ см³/г, $E_0 = 27,5$ кДж/моль), уголь СМ ($W_0 = 0,252$ см³/г и $E_0 = 26,2$ кДж/моль). Сопоставление показывает хорошее согласие этих независимых методов.

Отметим, что согласно приведенному в¹¹⁹⁾ анализу, двучленное уравнение ДР (41) следует из общего уравнения ДС (42) при допущении, что $f(E_0)$ является суммой двух σ -функций Дирака, соответствующих двум классам микропор с разными значениями объема и параметра E_0 . Соответствующее изменение вида функции $f(E_0)$ позволяет получать и другие типы уравнений адсорбции. Так, например, может быть получено уравнение Иеронича¹³⁷⁾, описывающее адсорбцию в гетерогенных микропористых системах углеродных адсорбентах

$$W = W_0 \left[\frac{q}{(q + (A' / \beta)^2)} \right]^{m+1} \quad (48)$$

где m и q - параметры, выражаемого γ -функцией распределения V или E_0 .

Полученное распределение объема микропор $W_0(X)$ позволяет рассчитать доступную геометрическую поверхность микропор $A_{ми}$ в рамках модели плоскощелевидных пор¹³⁸, используя очевидные соотношения в дифференциальной

$$A_{ми} = 10^3 dW_0/X \quad (49)$$

и интегральной

$$A_{ми} = 10^3 \frac{W_0}{\delta\sqrt{2\pi}} \int_{r_{мин}}^{r_{мак}} x^{-1} \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\delta^2}\right] dx \quad (50)$$

формах, где нижний предел интегрирования соответствует минимальному размеру доступных для данного адсорбата микропор, верхний - 1 нм. В случае однородномикропористых систем, соответственно,

$$A_{ми} = W_0/X_0 \quad (51)$$

т.е. и уравнение ДР в классической форме может быть использовано для оценок удельной поверхности.

Ранее на эту возможность указывал Каганер¹³⁹, который еще в 1959 г. показал, что величина W_0 , полученная из измерений адсорбции в области значений $P/P_0 < 10^{-4} - 10^{-5}$ при анализе в координатах уравнения ДР близка величине a_m , вычисленной методом БЭТ из измерений адсорбции в области $P/P_0 - 0.05 - 0.3$. Эта близость «бэттовского» монослоя и W_0 обоснована выводом уравнения, по форме тождественного уравнения ДР, но основанного на механизме монослойного заполнения (где W_0 соответствует емкости монослоя). Кроме того, в⁴⁰ приведен формальный чисто математический анализ уравнений ДР и БЭТ, из которого следует, что при внешней «несхожести» этих уравнений, их математическая природа такова, что в широком диапазоне значений констант $S_{БЭТ}$ и V (уравнение ДР), экстраполяция из области $a \ll a_m$ в случае уравнения ДР и области $a \geq a_m$ в случае уравнения БЭТ должна приводить к весьма близким численным значениям a_m .

Следовательно, при сопоставимом вкладе адсорбции в микропорах и на поверхности мезопор следует ожидать выполнения соотношений^{78,141}

$$W_0 = a_m = V_\mu + A_\alpha \cdot \alpha_m, \quad (52)$$

где W_0 и α_m - объем микропор и емкость монослоя, формально вычисленные, соответственно, методами ТОЗМ и БЭТ, V_μ и A_α - объем микропор и поверхность мезопор, рассчитанные из той же изотермы сравнительным методом, α_m - удельная емкость монослоя на поверхности мезопор. В проведенных нами исследованиях адсорбции аргона на механических смесях цеолита и макропористого силикагеля⁷⁸, а также аргона и азота на цеолитах, содержащих разное количество кокса¹⁴¹, показано, что эти соотношения выполняются с относительной погрешностью +10%.

Расчеты поверхности по уравнению (39) методом Каганера (в такой интерпретации уравнение ДР часто называют уравнением ДКР - т.е. уравнением Дубинина-Каганера-Радускевича) находят довольно широкое распространение^{19,30}. Этот метод особенно удобен, если экспериментальные измерения проведены при значениях P/P_0 , которые гораздо ниже области обычной применимости уравнения БЭТ ($0.05 < P/P_0 < 0.3$). Соответственно, уравнение ДКР часто используется для оценки удельной поверхности по результатам высоковакуумных адсорбционных измерений¹⁴²⁻¹⁴³, а также адсорбции газов с высокими значениями P_0 .

2.2.4. Использование CO_2 для исследования микропористости

Измерение поверхности углеродных микропористых систем по адсорбции CO_2 при 273 или 295 К (P_0 , соответственно, 34,4 и 56,6 атм.) рекомендовано в¹⁴³. Главное преимущество - в повышении температуры адсорбции, приводящем к росту скорости диффузии в порах до 0.5 нм. Диффузия в таких порах, по-видимому, имеет активированный характер, и после некоторого заполнения проходит с ничтожно малой скоростью, что приводит к установлению экспериментального «кажущегося» равновесия.

Эта проблема впервые рассмотрена в¹⁴⁴, где обращено внимание на резкие различия величин удельной поверхности каменных углей, рассчитанных методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота (77 К) и определенных методом сма-

чивания метанолом при 293 К. Используя величину удельной энтальпии смачивания метанолом $0,1 \text{ кал/м}^2$, получены значения удельной поверхности в диапазоне $20\text{-}200 \text{ м}^2/\text{г}$ для углей с $A_{\text{БЭТ}}^{\text{N}_2}$ $1\text{-}10 \text{ м}^2/\text{г}$ (при 77 К)¹⁴⁴); подобные результаты также получены, например, в работах^{17,118}. В то же время измерения поверхности тех же углей по адсорбции CO_2 при 195 К и 273 К дает результаты, приближающиеся к полученным по адсорбции метанола.

Для иллюстрации различия результатов, полученных по адсорбции азота при 77 К и CO_2 при 195-278 К, на рис. 11а приведены данные¹⁴⁵ по исследованию текстуры 27 каменных углей разной степени метаморфизма (т.е. с разным содержанием углерода - от антрацита до бурых углей). Угли предварительно высушивались и обезгаживались при 130°C . На рис. 11б приведены подобные данные¹⁴⁶ для коксов, полученных карбонизацией другой серии углей при температурах до 900°C (адсорбция CO_2 измерялась при 195 К). В обоих случаях величины поверхности A_{CO_2} рассчитывались по уравнению ДКР (40), A_{N_2} - методом БЭТ $\omega = 0,162 \text{ нм}^2$ для азота при 77 К, для CO_2 $0,17 \text{ нм}^2$ при 195 К, $0,187 \text{ нм}^2$ при 273 К и $0,23 \text{ нм}^2$ при 195 К). Анализ тех же данных с расчетом объема микропор вместо удельной поверхности сохраняет обнаруженную тенденцию: объем доступных для CO_2 микропор существенно выше, чем объем, доступный для азота (обсуждение этих результатов см. в главе 3)

В принципе такие результаты могут быть объяснены:

- а) химическим взаимодействием CO_2 с кислородсодержащими поверхностными группами;
- б) растворением CO_2 в объеме угля;
- в) активированной диффузией в тонкие микропоры.

Действительно, полярные поверхностные группы могут приводить к росту адсорбции легко поляризуемых молекул CO_2 ⁸¹⁻⁸². Однако, тщательно проведенные в¹⁴⁸ исследования адсорбции CO_2 на антраците с разной степенью окисления этот эффект не подтвердили. В то же время по данным Мэтгса²⁰, исследовавшего адсорбцию азота в диапазоне 77-273К на Уэллском коксующемся угле, адсорбция имеет явно активированный характер, проходя через максимум при 150 К (подобно адсорбции азота на цеолите CaA). Аналогичные результаты получены в¹⁴⁷ на углях разной степени метаморфизма.

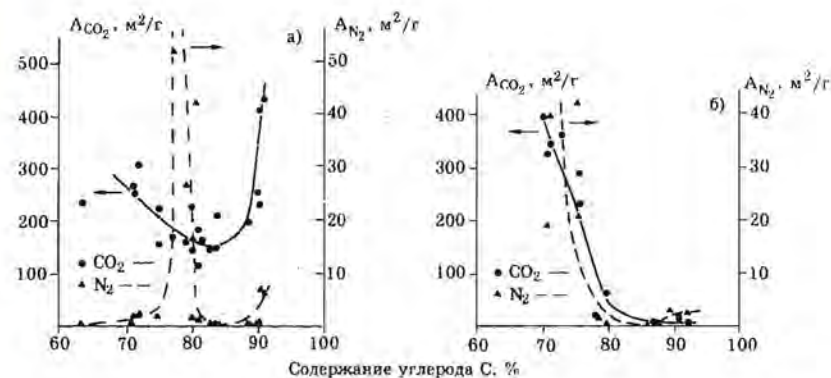


Рис. 11. Удельная поверхность каменных углей (а - по¹⁴⁵) и коксов (б - по¹⁴⁶), измеренная по адсорбции азота и CO_2 , в зависимости от содержания углерода в исходном угле.

В качестве дополнительной иллюстрации молекулярно-ситовых свойств в табл. 3 приведена сводка данных Уолкера и Кини¹⁴⁹, полученных при исследовании адсорбции ряда веществ на битуминозном угле (содержание углерода 83.6%)

Продолжительность установления равновесия в этих экспериментах была равной 0.5 часа¹⁴⁹. В этом случае при малой продолжительности измерений каждой точки соответствующих изотерм адсорбции наиболее близки равновесным, по-видимому, лишь результаты, полученные при адсорбции CO_2 при 298 К. Но в целом эти результаты - достаточно сильный аргумент, подтверждающий наличие микропор в ископаемых каменных углях. Максимальные различия величин поверхности, доступ-

Таблица 3. Значения удельной поверхности битуминозного угля по разным сорбатам

Адсорбат	Температура сорбции, К	$A_{\text{БЭТ}}$ $\text{м}^2/\text{г}$
N_2	77	1.0
Kг	195	20
Хе	273	62
CO_2	195	80
CO_2	298	104

ных для азота и CO_2 , характерны для битуминозных углей, содержащих 85-89% углерода (рис. 11а). Известно, что при контакте с CO_2 такие угли набухают¹⁵⁰). Однако специально проведенные дилатометрические исследования^{150,151}) позволяют отказаться и от объяснения, основанного на растворении CO_2 в твердой фазе с соответствующим набуханием угля. Так, по¹⁵⁰) экспериментально измеренные объемные изменения 3 типов углей (от битуминозного до бурого) составляли всего 10-15% от рассчитанных при допущении, что сорбция CO_2 обусловлена только растворением в твердой фазе. Например, для бурого угля, где величина набухания максимальна (1.31%), а наблюдаемой адсорбции соответствует величина $A_{\text{CO}_2} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$, для объяснения поглощения CO_2 исключительно за счет растворения, необходимо увеличение объема на 9.0%.

По¹⁵¹) набухание убывает с ростом ранга угля, но в области давлений, используемых для измерения поверхности (до 0.1 МПа), вне зависимости от ранга угля набухание изменяется в диапазоне 0.1-0.5%, составляя ничтожно малую часть от расчетного, соответствующего растворению. Кстати, авторы¹⁵¹) отмечают, что адсорбция CO_2 в исследованной серии оказалась максимальной для антрацита, для которого отмечены минимальные объемные изменения (исследовались также лигнит, графит и уголь из сарана).

Поэтому наиболее вероятная причина различий величин адсорбции CO_2 и азота связана именно с активированной адсорбцией в порах размером $\leq 0.5 \text{ нм}$ ^{30,118,150-153}). Размеры этих молекул близки (по³⁰) минимальный размер молекулы CO_2 0.28 нм, азота 0.30 нм), но адсорбция азота проводится при 77 К, а CO_2 - при гораздо более высокой температуре. При снижении температуры до 195 К адсорбция CO_2 в ряде случаев также снижается (см.табл.3).

В приведенных примерах $A_{\text{CO}_2} \gg A_{\text{N}_2}$, однако, при исследовании саж, полукоксов, коксов и активированных углей возможны ситуации, когда значения A_{CO_2} равны или даже меньше значений поверхности, рассчитанных по адсорбции азота¹⁵²⁻¹⁵⁸). В¹⁵⁹) при исследовании активации ряда углей обнаружено, что на начальной стадии происходит рост значений A_{CO_2} при практически неизменных значениях A_{N_2} , что авторы объясняют образованием пор с преимущественными эффектив-

ными размерами до 0.5 нм. По¹⁶⁰) активация кокса из торфа смесью кислорода и азота при 300°C приводит сначала к снижению A_{N_2} при $A_{\text{CO}_2} = \text{Const}$, что по мнению авторов можно объяснить блокировкой устьев пор хемосорбирующимся кислородом. Снижение размера пор в этом случае подтверждается и ростом параметра E_0 уравнения ДР. Подобная многочисленная аргументация подтверждает как сам факт наличия ультрамикропор в ряде углеродных систем, так и недостаточность использования низкотемпературной адсорбции для их надежной регистрации. По¹⁵⁸⁻¹⁶²) адсорбция CO_2 при 195 К приводит к заполнению микропор, а при 273 К - только образованию монослоя на их поверхности. Для измерений рекомендованы температуры 278 и 298 К¹⁶¹).

По экспериментальным данным¹⁶⁰) адсорбция CO_2 при 273 К ограничена микропорами с размерами до двух молекулярных диаметров (т.е. до 0.55 нм). С учетом этого в¹⁵⁸) приведены результаты систематизации различных ситуаций, возникающих при измерении удельной поверхности микропористых углеродных систем по адсорбции азота (77 К) и CO_2 (273 К) (основаны на анализе более 100 ПУМ).

Ситуация $A_{\text{N}_2} < A_{\text{CO}_2}$ характерна для каменных углей и полученных из них коксов, ПУМ из полимеров и других материалов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами, а также многих активных углей с очень низкой степенью обгара (до - 5%) и обусловлена активированной диффузией азота в микропоры размером менее 0.5 нм.

Ситуация $A_{\text{N}_2} \sim A_{\text{CO}_2}$ - активные угли с обгаром до 35% и некоторые материалы с молекулярно-ситовыми (МС) свойствами, для этих систем характерно узкое (гомогенное) распределение микропор по размерам.

Ситуация $A_{\text{N}_2} > A_{\text{CO}_2}$ - активные угли со степенью обгара 35-50% и более; в этом случае микропоры широки и гетерогенны, изотермы адсорбции азота описываются двучленным уравнением ДР (41), (в первых двух случаях - одночленным уравнением). Измеренная по адсорбции CO_2 поверхность относительно низка из-за пренебрежимо малой адсорбции CO_2 в широких микропорах (супермикропорах).

В результате измерения адсорбции азота при 77 К и CO_2 и при 273 К являются взаимодополняющими, измерения адсор-

бции CO_2 при 298 К осложняются близостью к критической температуре (303 К), когда плотность адсорбированной фазы и другие характеристики становятся недостаточно определенными (при плотности фазы CO_2 $0,97 \text{ г/см}^3$ величины адсорбции при 298 К подобны измеренным при 273 К, справочная плотность CO_2 при этой температуре - $0,700 \text{ г/см}^3$ ¹⁵⁸).

На базе подобных исследований и подходов ТОЗМ ¹⁶¹) предложен метод анализа микропористой структуры углеродных систем (названный авторами CDS-методом), основанный на измерениях изотерм адсорбции CO_2 в области $P/P_0 < 0,03$ при 273 К и азота или другого адсорбата при температуре Т. Суть метода: по экспериментальной изотерме адсорбции CO_2 с помощью уравнения ДР рассчитываются характеристики ультрамикропор W_{01} и E_{01} , далее по этим величинам с учетом коэффициента аффинности β , плотности и Т рассчитывается, например, изотерма адсорбции азота при 77 К, соответствующая заполнению ультрамикропор. Затем эта расчетная изотерма вычитается из экспериментально измеренной изотермы адсорбции азота, остаток соответствует адсорбции во всех порах, кроме ультрамикропор и может анализироваться методами БЭТ, сравнительным т.д.

Из приведенных ¹⁶¹) примеров следует, что использование разных дополнительных (к CO_2) адсорбатов позволяет получать близкие значения поверхности $A_{\text{БЭТ}}$, которые обычно для ультрамикропористых систем не совпадают. Так, для одного из образцов получено: по адсорбции азота при 77К $A = 499 \text{ м}^2/\text{г}$, по адсорбции бензола (298 К) $489 \text{ м}^2/\text{г}$, по бутану (273 К) $502 \text{ м}^2/\text{г}$. После такой обработки изотермы адсорбции азота описываются одночленным уравнением ДР (исходные описывались лишь двучленным уравнением), получены прямолинейные сравнительные графики и т.д. Однако, применение этой методики для исследования активации углей ¹⁶³) дало удовлетворительные результаты лишь для образцов с высокой степенью обгара (более 25%). При меньших обгарах (и, соответственно, меньших размерах микропор) процедура вычитания приводила к отрицательным величинам адсорбции азота, естественно объясняемым наличием пор, доступных для CO_2 при 273 К и кинетически недоступным для молекул азота при 77 К. В этой работе предложен свой метод «стыковки» результатов, полу-

ченных при адсорбции азота и CO_2 (195 К и 273 К), который представляется полезным для сопоставления в пределах одной серии, но также вряд ли может претендовать на универсальность.

Для адсорбционных исследований микропористости ПУМ с проведением измерений при температурах, близких комнатным, также широко используется бензол, CCl_4 , CH_3OH и пары воды ^{30-38,42,43}). Аргон и криптон, при всей их индифферентности к природе поверхности, не имеют в данном случае преимуществ перед CO_2 и азотом из-за относительно больших размеров молекул (0,38 нм и 0,40 нм), т.к. их адсорбция проводится обычно при 77 К. Молекулы CCl_4 также имеет слишком большой размер (~0,60 нм).

Плоская молекула C_6H_6 имеет минимальный ван-дер-ваальсовский размер $0,37 \text{ нм}$ ³⁰), несколько превышающий размеры молекул азота и CO_2 (0,30 и 0,28 нм), но еще приемлемый для исследований ПУМ с не очень тонкими микропорами. Величина «приведенной» молекулярной площадки в заполненном монослое равна по ^{30,52}) $\omega = 0,43 \text{ нм}^2$. Наиболее существенный недостаток бензола как адсорбата - в специфичности адсорбции в присутствии полярных функциональных групп ^{30,80-84,165}). Действительно, по данным ¹⁶⁶) восстановление поверхности саж Могул и Сферон-6 водородом при 900°C снижает адсорбцию бензола при $P/P_0 = 0,3$ пропорционально уменьшению концентрации поверхностных хинонных групп ($-\text{C}=\text{O}$). Параллельно проведенные измерения адсорбции циклогексана, не чувствительного к природе поверхности, показали отсутствие каких-либо существенных текстурных изменений. Авторы ¹⁶⁶) объясняют эти результаты комплексованием электронов бензола с карбоксилатами и делают вывод о сомнительности его использования для измерения поверхности или объема пор.

Еще более чувствительна к наличию поверхностных полярных групп адсорбция паров воды или метанола ^{81,82,167}). Так, по данным ¹⁶⁸), окисление сажи Сферон-6 обработкой в азотной кислоте, приводящее к увеличению содержания кислорода от 3,6 до 12% и росту поверхности $A_{\text{N}_2\text{БЭТ}}$ от 115 до 125 $\text{м}^2/\text{г}$, сопровождается увеличением теплот смачивания водой от 0,097 до 0,274 Дж/м² и метанолом от 0,140 до 0,390 Дж/м², т.е. поров

в 3 раза (для сравнения: теплота смачивания бензолом увеличивается при этом от 0.110 до 0.118 Дж/м², а н-гексадеканом – даже убывает от 0.118 до 0.100 Дж/м² из-за снижения составляющей дисперсионного взаимодействия). Соответственно, это сопровождается изменениями удельных величин адсорбции.

Взаимосвязь величин адсорбции паров воды на ПУМ с концентрацией поверхностных активных центров (ПАЦ)^{42,43} или «активной поверхностью»¹⁶⁹ подтверждалась многократно, см. например, работы^{42,43,75,167-173}). В связи с этим рассмотрим сначала методы определения активной поверхности углеродных материалов, а затем вернемся к использованию адсорбции паров воды для измерения удельной поверхности микропористых ПУМ, чему в последнее время в литературе уделяется много внимания^{42,43}.

2.2.5 Активная поверхность углеродных материалов

Термин «активная поверхность» углеродных материалов (ASA) и методика ее измерения введены впервые, по-видимому, в работе Уолкера с соавторами¹⁷⁴). По¹⁷⁴⁻¹⁷⁷) активная поверхность – это фундаментальная характеристика, определяющая собственную удельную реакционную способность углеродного материала в условиях, когда дополнительным действием примесей (в том числе минеральных) можно пренебречь и активность зависит только от структуры доступной поверхности. Эта активность в общем случае зависит от степени упорядоченности углеродного материала, типа образующих поверхность граней, наличия поверхностных дефектов, гетероатомов и других участков с нарушенной sp² гибридизацией. Для измерения «активной поверхности» в¹⁷⁴) предложено использовать хемосорбцию кислорода в определенных оптимальных условиях. По Уолкеру с соавт.¹⁷⁶) предполагается наличие по крайней мере двух форм хемосорбции O₂ – «сильной» (или «стабильной»), происходящей при низких температурах и практически не влияющей на кинетику газификации, и «слабой» (или «мобильной»), образующейся в ходе газификации и предопределяющей ее кинетику.

Первоначально предложенная в¹⁷⁴) методика отрабатывалась на серии образцов графитизированной при 307 К сажи Сферон, окисленных до величин обгара в диапазоне 0-35%.

Предварительно образцы тренировались в вакууме 3 часа при 1223 К для удаления всех кислородных комплексов, затем при 78 К измерялась величина суммарной поверхности A_{БЭТ} по азоту. Хемосорбция O₂ проводилась при 573 К волюметрическим методом при начальном давлении кислорода 70 Па (0.5 мм. рт.ст.) до равновесия при стандартной продолжительности измерения 24 часа. Затем проводилась вакуумная термообработка при 1223 К с масс-спектрометрическим анализом выделяющихся газов – CO и CO₂, по которым дополнительно рассчитывались величины хемосорбции O₂ (расхождения между измерениями в ходе сорбции и десорбции не превышали 5%). По усредненным величинам хемосорбции и принятой для одного атома кислорода величине площадки на поверхности ω=0.083 нм² (что соответствует адсорбции 1 атома кислорода на 1 атоме углерода на грани (100)), рассчитывались значения суммарной активной поверхности ASA (далее A_a).

На тех же образцах измерена начальная скорость взаимодействия с кислородом при 848-948 К и P_{O₂} = 38 мм.рт.ст. (продолжительность измерений – 30 минут, в этих условиях степень обгара не превышала 0.1%, т.е. изменения поверхности были пренебрежимо малы). Далее проведена термодесорбция при 1223 К с регистрацией выделения CO и CO₂ с расчетом величин хемосорбции кислорода и активной поверхности A'_a, занимаемой мобильными в условиях кинетического эксперимента кислородными комплексами (измерения при меньшем давлении кислорода, но более высокой температуре). Величина Θ = A'_a / A_a соответствовала доле активной поверхности, занимаемой прочно связанными комплексами, величина (1-Θ) – доле поверхности, занятой участвующими в реакции мобильными комплексами.

Скорость окисления сажи в кинетических экспериментах описывалась уравнение

$$dP_{O_2} / dt = K_{O_2} P_{O_2} A \quad (53)$$

где K_{O₂} – константа скорости в кинетической области. Подобные уравнения использованы для расчета констант скорости образования CO и CO₂ при десорбции.

Расчетные значения Θ при одинаковой температуре прак-

тически не зависели от степени обгара γ (здесь и далее степень обгара выражается в весовых долях), и, например, при 898 К в исследованном диапазоне $\gamma = 0 - 0,349$ равны 0.75 - 0.07 (в¹⁷⁴) приведено 8 пар экспериментально определенных значений A_a и A'_a).

В результате проведенного анализа показано, что расчетные значения констант скорости поглощения и выделения СО и СО₂ при постоянной температуре практически не изменяются в ходе окисления и не зависят от степени начального обгара. Но при сопоставлении данных для исходной сажи Сферон ($\gamma = 0$, $A_{БЭТ} = 76$ м²/г, $A_a = 0.22$ м²/г) и предельно активированной ($\gamma = 0.349$, $A_{БЭТ} = 128$ м²/г, $A_a = 3.97$ м²/г) при увеличении суммарной поверхности всего на 40% значения A_a и констант скорости согласованно возросли почти в 18 раз.

Совокупность приведенных в¹⁷⁴) результатов в целом подтверждает разумность использованных допущений, показывает возможность измерения удельной активной поверхности A_a и ее реализуемой в конкретных условиях доли $(1-\theta)$, по крайней мере, для графитоподобных малодефектных материалов. В результате подобный метод получил в 70-80 годах широкое распространение (см. например,¹⁷⁶⁻¹⁸⁴). Появились его различные модификации, направленные на сокращение продолжительности измерений и повышение воспроизводимости^{179,182,183}). Например, в¹⁸³) измерения проводились в режиме термопрограммируемой десорбции, устраняющей влияние физадсорбции СО₂. Корреляция между скоростью окисления и активной поверхностью различных каменных углей, коксов и саж получили неоднократное подтверждение^{176,180,184}). При этом заложенные в¹⁷⁴) принципиальные особенности методики и расчетов в основном сохранялись, в том числе принятое значение ω_{O_2} и температуры десорбции, но при исследовании высокодисперсных углеродных систем с менее упорядоченной структурой температуру хемосорбции О₂ обычно снижают до 373 К из-за заметной газификации при 573 К^{176,179}). Такое снижение температуры представляется вполне допустимым, т.к. по¹⁸³) величина A_a для каменноугольного кокса с суммарной поверхностью -50 м²/г оказалась не зависящей от температуры хемосорбции в пределах 373-523 К (но снижалась при меньших температурах, по-видимому, из-за медленного установле-

ния равновесия). В той же работе¹⁸³) показано, что величина A_a практически не зависит и от давления кислорода при хемосорбции (по крайней мере, в исследованном диапазоне 1-100 кПа).

Однако, по мере распространения методики¹⁷⁴) на все более широкий круг систем оказалось, что в случае микропористых углей с высокой степенью обгара (и, соответственно, окисления) величина A_a может превышать величину суммарной поверхности^{176,178-18f}). Кроме того, обнаружены ситуации, в которых $A'_a > A_a$. Типичный пример показан в таблице 4, приведенной по данным Уолкера с соавт.¹⁷⁶), где исследована активная поверхность углей из сарана, полученных карбонизацией при 1223 К в азоте с последующей активацией в токе воздуха при 648 К до разных значений степени обгара γ . В таблице даны значения активной поверхности A_{a1} , рассчитанные по выделению СО и СО₂ при 1223 К из активированных образцов (соответствующие значениям A'_a) и величины A_{a2} , измеренные по последующей хемосорбции О₂ из воздуха ($P = 0.1$ МПа) при 373 К за 24 часа (соответствующие значениям A_a по¹⁷⁴). В расчетах использованы значения $\omega_{O_2} = 0.083$ нм².

Таблица 4. Результаты¹⁷⁶) измерения активной поверхности A_a и удельной скорости газификации сарановых углей.

Степень обгара, γ	Поверхность, м ² /г			Удельная активность г/м ² с 10 ⁹ , скорость окисления отнесена к	
	$A_{БЭТ}$	A_{a1}	A_{a2}	A_{a1}	A_{a2}
0,0	1123	124	50,4	-	-
0,165	1175	262	48,0	14,0	0,77
0,352	1183	500	43,2	9,4	1,0
0,504	976	576	43,7	11,0	1,4
0,716	459	686	42,6	9,2	1,5
0,891	249	675	39,7	10,0	1,7

Несмотря на удовлетворительное постоянство величин удельной активности, рассчитанных в рамках одного метода определения A_a , приведенные в таблице данные нарушают представления о надежности этого метода. Действительно, необхо-

димо объяснить, почему в данном случае $A_{a1} > A_{a2}$ и какая из этих величин ближе к действительной активной поверхности?

Кроме того, при $\gamma > 0.7$ получено $A_{a1} > A_{БЭТ}$ (измерения по адсорбции азота при 77 К и CO_2 при 298 К дали близкие значения). Такое соотношение величин «активной» и «суммарной» поверхности может легко объясняться некорректностью применения уравнения БЭТ к микропористым системам. Более сложно обосновать соотношение $A_{a1} > A_{a2}$, из которого следует, что в условиях газификации при 648 К возможно образование существенно большего числа кислородных комплексов, чем в условиях хемосорбции при 373 К и том же парциальном давлении кислорода. По¹⁷⁶⁾ это можно объяснить рядом причин: спилловером атомов кислорода с поверхности более активных призматических граней на поверхность, образованную базисными гранями, изменениями структуры поверхностного слоя, появлением новых ПАЦ (поверхностно активных центров) при повышении температуры и т.д. Отмечена также ненадежность принятого значения $\omega_{\text{O}_2} = 0.083 \text{ нм}^2$, характерного лишь для граней (10 $\bar{1}$ 0) и (100). Как следует из проведенных в этой работе оценок, для грани (11 $\bar{2}$ 0) с седловидными углублениями $\omega = 0.071 \text{ нм}^2$, кроме того, при образовании поверхностных лактонных групп $\omega = 0.07\text{--}0.08 \text{ нм}^2$, а для ангидридных групп, связывающих три атома кислорода двумя углеродными атомами, величина $\omega = 0.05 \text{ нм}^2$. По Исмаилу¹⁷⁹⁾ дополнительный источник погрешности и невоспроизводимости связан с чрезвычайно низкой скоростью установления равновесия при хемосорбции кислорода и десорбции соответствующих комплексов. В исследованиях карбонизированных и окисленных волокон из пека и полиакрилонитрила хемосорбция O_2 при 573 К не завершалась даже за 700 часов, аналогично долго продолжалась десорбция CO ¹⁷⁹⁾, причем величины поглощения и десорбции на всей медленной стадии пропорциональны продолжительности эксперимента.

В¹⁷⁹⁾ предложена процедура «двойной десорбции», которую сначала проводят при кратковременном (50 минут) прогреве, далее газы откачиваются и десорбция повторяется. Необходимые для расчетов A_a значения рассчитывают по разнице количеств CO и CO_2 , выделившихся в 1 и 2 циклах. Десорбцию предлагается проводить в присутствии ловушки с жидким азо-

том, в результате CO_2 вымораживается, весь прирост давления соответствует выделению CO , а после отогрева ловушки - суммарному выделению CO_2 . Однако, и подобные усовершенствования не приводят к однозначным результатам.

В связи с этим Уолкер-инициатор и соавтор многих работ по хемосорбционным измерениям активной поверхности^{174,176-177,180,182)}, приходит в¹⁷⁶⁾ к заключению, что применительно к микропористым системам данный метод недостаточно надежен и может служить лишь в качестве некоторого сравнительного индикатора активности однотипных образцов. Предлагается вновь обратить внимание на независимые методы, в свое время «вытесненные» из обихода, в том числе-основанные на адсорбции криптона (использование эффекта «ступенчатой» изотермы при адсорбции на базисной грани графита, ранее подобный метод предлагался в¹⁸⁵⁾) или ЯМР криптона при анализе начальных участков изотерм адсорбции азота (область $P/P_0 < 10^{-4}\text{--}10^{-5}$, где по^{186,187)} также проявляются различия адсорбции на однородной и неоднородной поверхности углерода; по¹⁸⁶⁾ изостерические теплоты адсорбции на «слабых» центрах близки 10,5 кДж/моль, а на «сильных» - 13.4-14.6 кДж/моль). К этому списку можно добавить другие методы, например, основанные на потенциометрическом анализе¹⁸⁸⁾, предложенный недавно в¹⁸⁹⁾ метод измерения общей и активной поверхности в условиях реакции по скорости взаимодействия частиц разного размера с NO и т.д., к перспективным претендентам относится и не полностью изученные и использованные возможности адсорбции паров воды.

2.2.6. Определение микротекстурных характеристик ПУМ по адсорбции паров воды

Взаимодействие паров воды с углеродной поверхностью в основном определяется водородными связями, образующимися между молекулами воды и кислородными поверхностными группами (первичными адсорбционными центрами - ПАЦ)^{42,169,171,190-201)}. Далее адсорбированные молекулы воды играют роль вторичных адсорбционных центров, на которых растут кластеры $(\text{H}_2\text{O})_m$, связанные водородными связями. Вклад дисперсионного взаимодействия в этих случаях относительно мал, в результате дифференциальные энтальпии адсор-

бции на микропористых и непористых ПУМ практически неразличимы и всего на -1 кДж/моль превышают энтальпию свободной конденсации паров воды.

На основе таких идей в работах Дубинина и Серпинского предложены уравнения изотерм адсорбции паров воды на ПУМ, часто называемые в честь авторов уравнениями ДС-1 и ДС-2¹⁷¹⁾.

Уравнение ДС-1 описывает начальную область изотермы на ПАЦ и область резкого подъема изотермы, соответствующую адсорбции на вторичных центрах:

$$a/a_0 = Ch/(1-Ch), \quad (54)$$

где a_0 - число ПАЦ, величина $h = P/P_0$, C - соотношение констант скорости адсорбции и десорбции в условиях равновесия. Уравнение часто удовлетворительно описывает экспериментальные данные в области $P/P_0 < C^{-1}$. При дальнейшей адсорбции число активных центров из-за их слияния снижается и может быть использовано уравнение ДС-2 в форме

$$h = (a/a_0)/[C(1-a/a_0)(1-Ka)], \quad (55)$$

где $K = [C(a_0 + a_s) - a_s]/[C(a_0 + a_s)a_s]$, a_s - предельная величина адсорбции при $P/P_0 = 1.0$. Отметим, что уравнение ДС-2 алгебраически тождественно уравнению А.В.Киселева⁷¹⁾ в форме

$$P = (a/a_0)/[C(1-a/a_0)(1+\alpha(a/a_0))], \quad (56)$$

где C и α - константы межмолекулярного взаимодействия.

На практике чаще используется уравнение ДС-1 как достаточно простой способ определения концентрации ПАЦ.

Следует отметить, что в роли ПАЦ могут выступать и другие поверхностные гетероатомы, склонные к образованию водородных связей (азот, фтор и др.). Соответственно, изотермы адсорбции паров воды на ПУМ чувствительны к степени поляризации поверхности⁷¹⁾, вакуумная или термовосстановительная обработка, приводящая к удалению полярных группировок, сопровождается существенным снижением адсорбируемости H_2O в начальной области, смещением изотерм в область высоких значений P/P_0 , окислительная обработка приводит к противоположным изменениям¹⁹²⁻¹⁹⁵⁾.

На рис. 12 по данным Уокера и Янова¹⁶⁹⁾ приведены изотермы адсорбции паров воды на графитизированной саже гра-

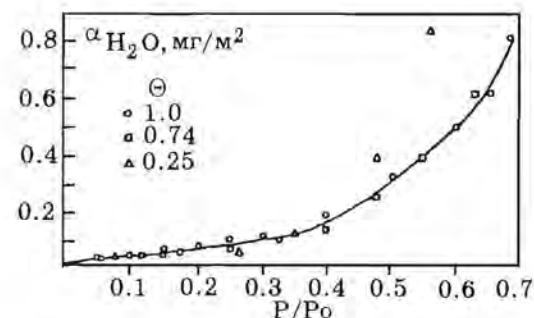


Рис. 12 Изотермы адсорбции паров H_2O при 293 К на саже графон, активированной до $\gamma = 0,249$ ¹⁶⁹⁾. Величины адсорбции отнесены к активной поверхности, измеренной по хемосорбции O_2 , Θ - степень покрытия поверхности кислородом.

фон, содержащей разные заданные количества хемосорбированного кислорода. Здесь все величины адсорбции H_2O отнесены к активной поверхности, измеренной по хемосорбции O_2 при давлении 0.5 тор и 623 К за 24 часа, величины сорбции O_2 рассчитывались по потерям веса после термовакuumной обработки при 1223 К, в остальном методика расчета активной поверхности аналогична описанной в¹⁷⁴⁾ (см. раздел 2.2.4).

Предварительно сажа активировалась при 770 К в токе сухого воздуха до обгара $\gamma = 0.091-0.704$, в результате активная поверхность образцов изменялась в диапазоне $A_a = 1.9-5.2$ м²/г, суммарная поверхность $A_{N_2 БЭТ}$ - в диапазоне 92-135 м²/г. Степень покрытия поверхности кислородом варьировалась путем термовакuumной обработки при 623-1223 К.

На рис. 12 приведены результаты, полученные при разных значениях степени покрытия поверхности кислородом Θ (отнесены к степени покрытия при 623 К) после обгара $\gamma = 0,249$. Видно, что в использованных координатах изотермы адсорбции паров воды, измеренные при $\Theta = 1.0$ и $\Theta = 0.74$, полностью совпадают, этот же график описывает и данные, полученные при обгарах $\gamma = 0,091$ и $0,704$ при $\Theta = 1.0$ (на рисунке не показаны). Изотерма, измеренная при $\Theta = 0,25$ совпадает с другими в области $(P/P_0)_{H_2O} > 0.4$, но при более высоком давлении получены завышенные значения удельной адсорбции паров воды.

По мнению авторов¹⁶⁹⁾, это обусловлено рыхлой упаковкой образующихся в монослой кластеров $(H_2O)_m$ и последующим «дозаполнением» монослоя при $P/P_0 > 0,4$. «Дозаполнение» по-видимому, сопровождается необратимой хемсорбцией H_2O с образованием новых активных ПАЦ за счет пассивированных при термообработке. Подобная необратимая хемсорбция обнаружена после вакуумной тренировки при 600-700°K в работах^{43,196,197)}. Так, по¹⁹⁷⁾ в последовательных адсорбционно-десорбционных циклах на активных углях при 293 К после начальной тренировки при 693 К адсорбционные ветви изотерм совпадали лишь для II, III и последующих циклов, а для цикла I были смещены в соответствии с дополнительной хемсорбцией, завершающейся при высоких значениях $(P/P_0)_{H_2O}$.

Приведенная на рис. 12 изотерма адсорбции паров воды может быть использована в качестве стандарта сравнения для расчетов A_m и других текстурных характеристик. Такая методика, основанная на данных¹⁶⁹⁾ и ⁴³⁾, предложена Варпапетяном с сотр. в⁷⁵⁾. В⁴³⁾ отмечено, что при адсорбции паров воды роль ПАЦ выполняет только часть поверхностных кислородных групп, собственно концентрацию ПАЦ (обозначаемую далее a_m) рекомендовано определять непосредственно из изотерм адсорбции паров воды по начальным выпуклым участкам с помощью уравнений БЭТ или Лэнгмюра. Показано, что рассчитанные таким образом величины a_m после тренировки при 673 К близки концентрации кислотных центров, нейтрализуемых Na_2CO_3 ^{43,198)}.

Согласно Варпапетяну с соавт.⁴³⁾ изотермы адсорбции паров воды, измеренные на ряде микро-, мезопористых и непористых активных углей и саж, в координатах зависимости a/a_m от P/P_0 удовлетворительно совпадают в области $P/P_0 < 0,3-0,5$ даже после предварительной термообработки в разных условиях (без прогрева, прогрев при 673 К, один из образцов - саж Вулкан-7Н предварительно графитировалась при 3073 К). По оценкам⁴³⁾ отношение общей поверхностной концентрации кислорода к концентрации ПАЦ близко 5, нормирование с учетом этого соотношения приведенных на рис. 12 данных¹⁶⁹⁾ также «приводит» их к общей стандартной изотерме. Кроме того, эта стандартная изотерма близка и изотермам адсорбции паров воды на сорбционных центрах полностью гидрокселированного не-

пористого кремнезема и силикагеля⁴³⁾.

Типичный вид сравнительных графиков изотерм адсорбции паров воды, полученных в⁷⁵⁾ при сопоставлении экспериментальных изотерм с подобными стандартными значениями a/a_m (при тех же величинах P/P_0), показан на рис. 13.

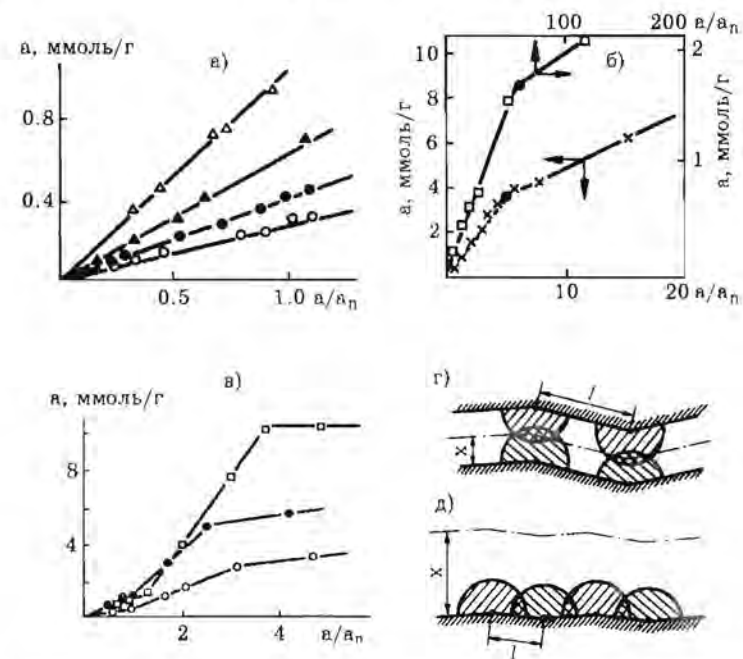


Рис. 13 Сравнительные графики изотерм адсорбции паров воды: а - начальные участки, б - для мезопористых, в - микропористых углей; г-д - схема смыкания кластеров H_2O (по данным⁷⁵⁾).

На рис. 13а приведены начальные участки сравнительных графиков - область I ($a/a_m \leq 1-1,5$; $P/P_0 \leq 0,1$), представляющие прямые линии, проходящие через начало координат. Их наклон пропорционален концентрации ПАЦ, т.е. позволяет определять значения a_m . На рис. 13б, показаны сравнительные графики для более широких интервалов заполнений. В случае мезопористых активных углей эти графики имеют изломы, после которых наблюдается линейная область II с меньшим накло-

ном. По^{75,172)} излом соответствует моменту слияния кластеров с образованием сплошной адсорбционной пленки, адсорбция в которой проходит менее интенсивно, чем в изолированных кластерах. Это подтверждается результатами численного моделирования роста и слияния полусферических кластеров из молекул H_2O ¹⁹⁹⁾ на поверхности с известной концентрацией ПАЦ, моменту слияния кластеров соответствует точка излома⁷⁵⁾. Отметим, что наклон области II должен быть пропорционален поверхности мезопор, что следует из проведенного выше анализа сравнительным методом полимолекулярной области адсорбции.

Сравнительные графики для микропористых углей (рис. 13в) имеют два излома с возрастающим в области II наклоном. Абсциссы изломов возрастают с увеличением размера микропор⁷⁵⁾. В¹⁷²⁾ получена линейная корреляция для абсциссы излома между I и II областями (a/a_n) и размером микропор X в виде $(a/a_n)^{1/3} - 1.27X$, где X - полуширина микропор в нм, определенная по адсорбции бензола или азота методами ТОЗМ (при $X = 12/E_0$, корреляция показана для диапазона $0.2 < X < 1.2$ нм).

Усиление адсорбции в области II по⁷⁵⁾ соответствуют ситуации, когда сорбирующиеся молекулы могут образовывать мостиковые связи одновременно с двумя кластерами, растущими на противоположных стенках (вторичная адсорбция по кооперативному механизму^{30,66,67)}, см. рис. 13г). В этих условиях возникает рыхлая ажурная структура из молекул воды, образование которой завершается в момент второго излома графиков. В области III происходит увеличение плотности сорбированной в микропорах фазы до значений, близких при $P/P_0 \sim 1,0$ плотности нормальной объемной жидкой фазы (что соответствует выполнению правила Гурвича³⁰⁾). Такие изменения плотности в ходе объемного заполнения микропор подтверждаются измерениями коэффициентов самодиффузии молекул воды (максимальная подвижность наблюдается при величинах заполнения, близких положению второго излома сравнительных графиков)⁷⁵⁾.

Особенности механизмов адсорбции паров воды в микро- и мезопористых углях иллюстрируются на рис. 13г,д по²⁰⁰⁾, где l - среднее расстояние между кластерами (оцениваемое из величин a_n и геометрической поверхности A_r), $2X$ - ширина мик-

ропор. На рис. 13г - ситуация, когда $l > 2X$, здесь происходит коалесценция кластеров с противоположных стенок, значения P/P_0 и величин адсорбции в начале такой коалесценции определяются, соответственно, размером пор $2X$ и концентрацией a_n/A_r . На рис. 13д - ситуация, когда $l < 2X$, в этих условиях происходит коалесценция кластеров, растущих на одной поверхности (одной стенке) с последующим переходом к полимолекулярной адсорбционной пленке.

Конечно, эти представления требуют дальнейших подтверждений и развития, в ходе которого возможны встречи с все-сокрушающими «подводными камнями», например, в^{190,191,193)} отмечены заметные обратимые изменения микротекстуры активированных углеродных волокон и углей, обусловленные адсорбцией паров воды. Но в настоящее время этот подход представляется весьма перспективным. Полезным представляется сочетание данного варианта сравнительного метода, базирующегося на анализе начальных участков изотерм, наиболее чувствительных к природе взаимодействия, с методом сравнения полимолекулярных областей заполнения, индифферентных к особенностям взаимодействия с поверхностью. Идейная основа метода⁷⁵⁾ может быть перенесена и на другие сорбаты, например, азот, который, как отмечалось в разделе 2.2.5, в области малых заполнений по¹⁸⁵⁻¹⁸⁷⁾ также чувствителен к природе угольной поверхности.

Отметим, что метод⁷⁵⁾ позволяет оценивать величину геометрической поверхности микропор A_r в рамках модели плоскощелевидных пор со средним размером $2X$. Действительно, при $P/P_0 \sim 1.0$ предельная величина адсорбции в микропорах близка их объему W_0 , следовательно, $A_r = W_0/X$.

Кроме того, как отмечено выше, метод позволяет оценивать концентрацию ПАЦ, размер микропор и анализировать особенности их заполнения.

2.2.7 Другие метода измерения удельной поверхности и объема микропор

Для измерения удельной поверхности ПУМ также используются методы, базирующиеся на адсорбции из растворов и измерениях теплот смачивания^{35,202-207)}; поверхность порошков может измеряться по газопроницаемости, диффузии^{35,208)}, по

результатам дисперсионного анализа (с введением соответствующих факторов формы и шероховатости^{35,209}) и т.д.

Определение адсорбции из растворов не требует сложного оборудования, изменения концентрации регистрируются стандартными приемами титрования, фотоэлектронной колориметрии, рефрактометрии и т.д., поэтому этот метод находит довольно широкое распространение^{35,206}. Однако, простота экспериментальных измерений в данном случае сочетается с сложной и неоднозначной интерпретацией их результатов, начиная с установления значения a_m , соответствующего заполненному монослою²⁰³⁻²⁰⁶. Эти осложнения обусловлены практически неизбежной коадсорбцией второго компонента - растворителя. Применяемый во многих работах расчет значений a_m по уравнениям Лэнгмюра или БЭТ в случае двухкомпонентных систем теоретически не обоснован, предельная величина адсорбции может не соответствовать монослойному покрытию²⁰⁶. Способы более корректного расчета значений a_m из изотерм полного содержания описаны в²⁰³⁻²⁰⁶, но в случае молекул сложной формы возникают дополнительные проблемы, связанные с неопределенностью их ориентации на поверхности. Эта ориентация часто зависит от растворителя, условий эксперимента и природы поверхности. Так, по²⁰⁶, например, при адсорбции стеариновой кислоты из водных растворов на оксидах алюминия более характерна ориентация оси молекулы перпендикулярно поверхности, а при адсорбции на сажах - параллельно поверхности.

При исследовании тонкопористых углей дополнительно возможно проявление молекулярно-ситовых эффектов, а также неопределенность трактовки предельной емкости как заполнения или объема или поверхности^{206,210}. Наиболее простая и распространенная модификация этого метода - измерение адсорбции из раствора красителей - включает все эти проблемы, адсорбция ионогенных красителей дополнительно осложняется зависимостью от pH раствора, наличия других электролитов, возможного вклада ионообменной сорбции. Кроме того, растворенный компонент во многих случаях может образовывать мицеллы, сорбция которых приводит к дополнительным осложнениям^{206,211}.

В результате метод определения удельной поверхности по адсорбции из раствора по надежности существенно уступает газоадсорбционным методам (которые рекомендуется использовать для калибровки методов измерения А из растворов²⁰⁶), эти методы допустимо использовать преимущественно для сравнительных измерений однотипных углеродсодержащих систем с относительно небольшой удельной поверхностью (до $100 \text{ м}^2/\text{г}$ по²⁰⁶). Широкое распространение получили методы, основанные на адсорбции иода²¹² и фенола²⁰⁶ из водных растворов. Следует особо отметить перспективность использования этих методов для отдельного измерения удельной поверхности углеродной составляющей в углерод-минеральных композициях. Более надежны методы, основанные на определении теплот смачивания^{10,105,106,213}, после покрытия поверхности адсорбционной пленкой той же жидкости для устранения влияния природы поверхности. Последний метод впервые был предложен в работе Гаркинса и Юра¹⁰⁶ как «абсолютный метод определения удельной поверхности» и усовершенствован в¹⁰⁵ (см. раздел 2.2.2). Однако, применение метода ограничено малопористыми системами, геометрическая поверхность которых не изменяется после образования адсорбционной пленки толщиной в 1.5-2.0 монослоя¹⁰⁵, а также требует использования высокопрецизионной калориметрической установки.

Одна из основных задач применения этого метода - независимая проверка корректности других методов измерения удельной поверхности³⁰. Другая важная область - анализ распределения микропор по размерам^{9,10,134} путем измерения теплот смачивания в жидкостях с разными молекулярными размерами. Здесь, в отличие от обычного адсорбционного метода молекулярных щупов (МЩ), можно использовать жидкости с малым давлением пара, что существенно расширяет их ассортимент. Пример такого использования показана на рис. 10 в разделе 2.2.2.

Метод МЩ может быть также реализован на основе измерений пикнометрической плотности (см. раздел 2.1), адсорбции или скорости диффузии молекул разного размера^{214,215}, обзор таких методов дан в¹⁰. Остановимся на некоторых дополнительных примерах адсорбционных исследований микропористости.

V^{216}) при исследовании адсорбции ряда органических паров на активных углях из сарана при 273-313 К показано, что бензол и н-бутан поглощаются в близких количествах, а адсорбция неопентана (2,2-диметил-пропан) почти на порядок ниже. Молекула бензола имеет форму плоского диска толщиной 0.37 нм с диаметром 0.7 нм, молекула н-бутана по форме близка к цилиндрическому стержню с диаметром 0.43 нм, а неопентана - сфере диаметром 0.62 нм. В случае цеолита СаА круглые входы в полости доступны для н-бутана, но недоступны для бензола (из-за слишком большой «ширины» молекулы). Близкие значения адсорбции н-бутана и бензола на угле подтверждают плоскую форму микропор (или горл пор), поперечный размер которых остается недоступным для неопентана. По²¹⁷⁾ скорость адсорбции бензола и нафталина при 973 К на подобных углях существенно выше, чем неопентана, что также согласуется с щелевидностью пор, измеренных уже по кинетической методике. Подобные результаты подтверждены, например, в^{10,218,219)} для ряда углеродных систем. Такие измерения довольно широко используются при исследованиях изменений молекулярно-ситовых свойств при получении и различного рода обработках активных углей^{10,214)}.

В работах^{220,221)} Синга с соавт. исследовано 5 микропористых углей разного происхождения по адсорбции азота (77 К), пропана, изобутана и неопентана (196-273 К). Суммарный объем микропор V_p , доступных для данного адсорбтива, определялся сравнительным методом. Для дальнейшего анализа выделено два поддиапазона микропор: «первичные» с размерами до двух молекулярных диаметров, и «вторичные» - с размерами до 5 молекулярных диаметров (их различие - в «кооперативном» механизме заполнения вторичных микропор (см. раздел 2.2.1).

Диаметр молекулы азота принят равным 0.36 нм при минимальном размере 0.30 нм, в результате размер определяемых по адсорбции азота первичных микропор ограничен диапазоном 0.30-0.72 нм, вторичных - 0.72-1.80 нм. Сводка использованных при расчетах размеров приведена в табл. 5.

В таблице 6 приведены значения V_{μ} , вычисленные сравнительным методом, а также значения V_1 , равные величинам адсорбции при $P/P_0=0.01$, которые по приведенным в^{220-229,223)} аргументам близки объему «первичных» микропор. Для углей с

узким распределением микропор по размерам значения V_1 совпадают с W_0 , рассчитанными по уравнению (39) ТОЗМ²¹⁹⁾, что также подтверждается и приведенными в таблице 5 данными²²⁰⁾.

Таблица 5. Характерные размеры «первичных» и «вторичных» микропор, использованные в расчетах Синга с соавторами²²⁰⁾.

Адсорбтив	Молекулярный диаметр, нм	Диапазон размеров микропор (нм)	
		«первичные»	«вторичные»
азот	0.36*	0.30-0.72	0.72-1.80
пропан	0.43	0.43-0.86	0.86-2.20
изобутан	0.50	0.50-1.00	1.00-2.50
неопентан	0.62	0.62-1.24	1.24-3.10

* минимальный размер 0.30 нм.

Таблица 6. Значения объема микропор для ряда микропористых углей, определенные в работах^{220,221)}.

N п/п	Уголь	Объем, см ³ /г								
		азот		пропан		изобутан		неопентан		
	W_0	V_{μ}	V_1	V_{μ}	V_1	V_{μ}	V_1	V_{μ}	V_1	
1	Carbosieve	0.45	0.43	0.43	0.36	0.36	0.33	0.33	0.26	0.26
2	1F 005	0.35	0.33	0.33	0.28	0.28	0.25	0.25	0.22	0.22
3	1F 144	-	0.55	0.44	0.51	0.45	0.49	0.41	0.49	0.42
4	1F 518	-	0.98	0.43	0.90	0.43	0.90	0.39	0.89	0.46
5	AX 21	1.00	1.52	0.78	1.29	0.77	1.25	0.71	1.22	0.80

Видно, что обр.1 и 2 таблицы имеют только «первичные» микропоры ($V_{\mu} = V_1 - W_0$) и ярко проявляют молекулярно-ситовый эффект (доступные объемы убывают с ростом молекулы-щупа), образцы 4-5 имеют широкое распределение микропор по размерам с менее выраженными ситовыми эффектами, образец 3 - пример промежуточной ситуации (но в целом довольно узкое распределение микропор по размерам).

В заключение данного раздела кратко рассмотрим предложенный Хорвачом и Кавасои²²⁴⁾ метод расчета распределения микропор в угольных молекулярных ситах (УМС) по адсорбционным данным в области малых P/P_0 . Этот метод исполь-

зуется в стандартных программах к адсорбционным приборам фирмы Micromeritics и др.

В этом методе постулируется, что поверхность микропор в УМС образована исключительно базисными плоскостями графита, адсорбционное поле учитывается через потенциал Леннарда-Джонса (10:4), а константы взаимодействия - уравнениями Кирквуда-Мюллера и Лондона (см. в^{45,71}). В результате получено несложное аналитическое выражение, связывающее равновесное давление паров азота P/P_0 (при 77 К) с шириной плоско-щелевидных микропор L , что позволяет по изотерме адсорбции $a(P/P_0)$ рассчитывать распределение объема микропор $V(L)$ в области размеров 0.4-1.5 нм (область P/P_0 $1.5 \cdot 10^{-7}$ - $5 \cdot 10^{-2}$), в области 1.0-1.5 нм результаты расчета согласуются с полученными из области капиллярной конденсации методом Доллимора и Хилла (²²⁹), см. следующий раздел). Это согласие авторы²²⁴ рассматривают как один из сильных аргументов, подтверждающих достоверность предлагаемого метода. Однако, расчеты, основанные на классических представлениях о механизмах капиллярной конденсации, в области таких размеров обязаны приводить к значительным ошибкам, т.е. достигнутое в данном случае согласие двух независимых методов свидетельствует лишь о ненадежности метода²²⁴. Не представляются убедительными и приведенные в²²⁴ результаты исследования одного УМС методом МЩ и предлагаемым (в частности, из-за слишком узкого диапазона размеров молекул щупов - 0.35-0.65 нм, где лишь небольшая часть данных метода МЩ близка к расчетной кривой распределения). Не вызывают удовлетворения использованные авторами константы - так, на одну молекулу азота в монослое по²²⁴ приходится 0.149 нм^2 , на один атом С - 0.026 нм^2 и т.д.

В настоящее время развиваются существенно более строго обоснованные методы подобных расчетов, базирующиеся на современных достижениях молекулярной физики, статистической термодинамики и компьютерной техники. Эти методы будут рассмотрены в конце следующего раздела, а здесь в качестве более корректного современного подхода к расчету потенциала адсорбции азота на базисной грани графита отметим работу Николсона²²⁵.

2.3. Характеристики мезо- и макротекстуры

В этом разделе рассмотрены наиболее распространенные методы исследования мезо- и макротекстурных характеристик, в первую очередь - базирующиеся на адсорбционных и ртутно-порометрических измерениях, а также электронной микроскопии, малоугловом рассеянии рентгеновских лучей или нейтронов и некоторых других инструментальных подходах.

2.3.1. Адсорбционные измерения в области капиллярной конденсации

Наиболее распространенный метод количественного анализа структуры мезопор базируется на результатах измерения изотерм адсорбции в области капиллярно-конденсационного гистерезиса^{30-38,225}. В настоящее время проблема массовых измерений этим методом решается с помощью автоматических адсорбционных установок, обеспечивающих одновременную непрерывную съемку сразу нескольких изотерм (например, 6 изотерм на системах типа ASAP-2400 фирмы Micromeritics, США). Однако, сохраняется проблема надежной интерпретации результатов таких измерений, т.е. перехода от экспериментальной зависимости $a(P/P_0)$ к расчетным зависимостям $V(r_r)$ и $A(V_r)$, где $a(P/P_0)$ - равновесная величина адсорбции при относительном давлении пара P/P_0 и фиксированной температуре T , $V(r_r)$ и $A(r_r)$ - функции распределения объема и поверхности мезопор по их характерным геометрическим размерам r_r ($V''(r)$ и $A''(r)$ - соответствующие дифференциальные функции).

Традиционные подходы базируются на термодинамическом (макроскопическом) приближении и геометрических моделях из взаимно несвязанных пор простейшей формы (круглый прямой цилиндр, плоская щель, полости между регулярно упакованными монодисперсными сферами, реже - сферическая или «бутылкообразная» полость). Однако, в последнее время интенсивно развиваются подходы, которые могут быть названы подходами II-го поколения. Эти подходы включают анализ адсорбционно-капиллярных явлений на молекулярном уровне, используют модели пористого тела в виде статистических реше-

ток из взаимосвязанных полостей (расширений) и горл (сужений) разной формы и размера и т.д. Такое развитие теории наряду с одновременным развитием общей вычислительной техники дает основание полагать, что в обозримом будущем произойдет полная замена традиционных подходов в адсорбции на подходы второго поколения.

Традиционные подходы подробно описаны во многих монографиях и обзорах (см., например, ^{22,30-39,88,90,95,226-246}), поэтому рассмотрим их в сжатом виде. Физико-химическую сущность адсорбционно-капиллярного процесса проиллюстрируем на примере анализа заполнения и освобождения открытого прямого цилиндрического капилляра (по²²⁶), рис.14.

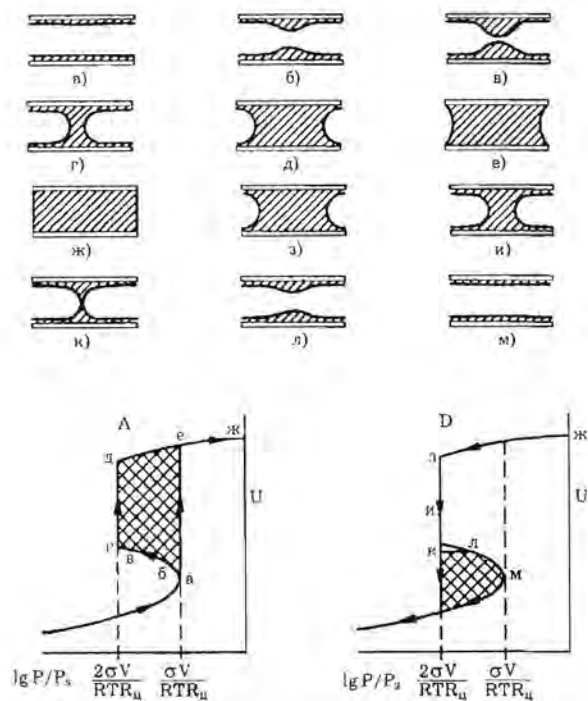


Рис. 14 Схема заполнения прямого цилиндрического капилляра при адсорбции и капиллярной конденсации (а-ж) и освобождения при десорбции (ж-м); А и Д-взаимосвязь изменений степени заполнения объема пористого пространства U и $\lg P/P_0$ при насыщении (А) и десорбции (Д).

В начальной области адсорбции (рис. 14а) на поверхности цилиндрического капилляра образуется моно-, а затем полимолекулярная адсорбционная пленка толщиной t , которая по мере утолщения постепенно приобретает свойства макроскопической жидкой фазы сорбата с поверхностным натяжением σ и молярным объемом v . Равновесному состоянию макроскопической жидкости соответствует равновесие на границе с паром (далее - термодинамическое кельвиновское равновесие) и механическое равновесие в объеме жидкой фазы (лапласовское равновесие). Первое определяется уравнением Кельвина, которое может быть записано в форме

$$\tau = 2\sigma v / RT \ln(P_0/P) \quad (57)$$

где τ -средний радиус кривизны цилиндрического мениска, R -газовая постоянная. Механическое равновесие может быть представлено уравнением Лапласа в форме

$$\Delta P = 2\sigma/\tau \quad (58)$$

где ΔP - разница давлений на искривленной межфазной границе жидкость-пар (давление больше с «выпуклой» стороны мениска).

Радиус кривизны мениска τ на границе жидкость-пар связан по Эйлеру³⁰ с главными радиусами кривизны R_1 и R_2 уравнением

$$1/\tau = 0.5(1/R_1 + 1/R_2) \quad (59)$$

Для полого цилиндра радиуса $R_{ц}$ величина $R_1 = R_{ц}$, $R_2 = \infty$, т.е. $\tau = 2R_{ц}$, для полый сферы радиуса $R_{сф}$ аналогичный анализ дает $\tau = R_{сф}$. При этом уравнение Кельвина определяет равновесную величину радиуса кривизны на границе пар-жидкость, а уравнение Лапласа требует установления одинаковых значений τ на всей искривленной поверхности.

Вернемся к анализу процесса капиллярной конденсации в цилиндрической полости. При увеличении P/P_0 происходит рост толщины адсорбционной пленки t , приводящей к уменьшению радиуса кривизны мениска, т.к. с учетом пленки $\tau = 2(R_{ц}-t)$. Но по уравнению Кельвина с ростом P/P_0 равновесные значения радиусов кривизны жидкоподобных менисков должны *увеличиваться* (напомним, что уравнение Кельвина выполняется в

условиях, когда адсорбат уже приобрел свойства макроскопической жидкости, т.е. толщина пленки достаточно велика).

В результате при некотором значении $t(P/P_0)$ цилиндрическая пленка с радиусом кривизны $2(R_{ц}-t)$ становится термодинамически нестабильной, для ее стабилизации необходим рост значений γ , недопустимый в геометрии полого цилиндрического мениска при росте t ; критическое значение $t_{кр}$ зависит от $\gamma(P/P_0)$ и $R_{ц}$. Эта кризисная ситуация приводит к спонтанному заполнению цилиндрической полости, например, до положения, показанного на рис. 14д, с образованием сферических менисков, радиусы кривизны которых в принципе могут изменяться от $R_{ц}$ до бесконечности (при образовании плоских поверхностей на торцах заполненного капилляра).

На рис. 14б,в,г,д показаны промежуточные ситуации, обусловленные требованием сохранения «лапласовского» равновесия: цилиндрический мениск приобретает форму андулоида (радиусы кривизны поверхности андулоида могут изменяться от $2R_{ц}$ до $R_{ц}$) – рис. 14б,в и после коалесценции преобразуется в две полусферические поверхности (рис. 14г), перемещающиеся по длине цилиндра до торцов (рис. 14д), после чего появляется возможность дальнейшего роста значений радиуса кривизны от $(R_{ц}+t)$ вплоть до бесконечности (рис. 14ж). На рисунке ниже приведена схема изменений значений $\lg(P/P_0)$, пропорциональных величинам химического потенциала $\mu = RT \ln(P_0/P) = 2\sigma/\gamma$ при соответствующих фиксированных положениях а,б,в,г,д,е,ж; величина U на этом рисунке – степень заполнения объема капилляра.

Далее аналогичным образом можно рассмотреть изменения профиля адсорбированной фазы при десорбции (снижении давления P/P_0) – рис. 14ж-м. Здесь сначала происходит обратимая десорбция до образования полусферических менисков с радиусами $\gamma = (R_{ц}-t(P/P_0))$ на торцах капилляра (рис. 14ж-з), затем обратимое перемещение полусферических менисков такой кривизны до их встречи «спина к спине» в центральной части капилляра (рис. 14и,к) с последующим переходом через андулоидные конфигурации (рис. 14л) к цилиндрическому мениску в полном капилляре (рис. 14м).

В нижней части рисунка показаны соответствующие изменения химического потенциала в зависимости от степени объ-

емного заполнения капилляра U , штриховкой показаны области необратимой (спонтанной) конденсации или десорбции, сопровождаемые ростом энтропии²²⁶). Этот анализ объясняет одну из причин капиллярно-конденсационного гистерезиса: спонтанная конденсация происходит при величине $\gamma_a = 2(R_{ц}-t(P/P_0))$ спонтанная десорбция – при $\gamma_d = R_{ц}-t(P/P_0)$, причем $\gamma_a > \gamma_d$, а соответствующие критические значения $(P/P_0)_a > (P/P_0)_d$.

Взаимосвязь между значениями t и P/P_0 может быть выражена уравнением Хелси²²⁷) в виде

$$\ln(P/P_0) = v/t^m \quad (60)$$

где v и m – параметры взаимодействия, причем для случая адсорбции азота на поверхности непористых углеродных адсорбентов по²²⁹) $m = 2.70 \pm 0.03$.

В характерных для углеродных адсорбентов щелевидных порах с приблизительно плоскими стенками заполнение при адсорбции обычно объясняется смыканием адсорбционных пленок, растущих на противоположных поверхностях щели. После этого на открытом торце щели образуется цилиндрический мениск, кривизна которого и определяет процесс спонтанной десорбции, гистерезис обусловлен различиями объемного механизма заполнения и освобождения пор, причем и в этом случае $(P/P_0)_a > (P/P_0)_d$ ^{30,226}).

Традиционные методы расчета функций $V(r)$ и $A(r)$ базируются на моделях индивидуальных пор простейшей формы и несколько различающихся модификациях численного решения уравнения Уилера¹⁰⁰) для баланса при адсорбции и десорбции в прямых цилиндрических капиллярах

$$V = V_s - \pi \int_R^{\infty} (\gamma - t)^2 L(r) dr \quad (61)$$

где V_s – предельно достигнутая в адсорбционном эксперименте величина адсорбции, $L(r)$ – длина капилляров с радиусом в интервале dr . В большинстве случаев $L(r)$ под знаком интеграла заменяется на эквивалентные выражения $A(r)/2\pi\gamma$ или $V(r)/\pi\gamma^2$ ^{22,79,95,228-238}). Конкретные варианты расчета отличаются выбором геометрической модели пор (цилиндрические ка-

пилляры «с дном» или «без дна»^{228-232,235-238}), полости между регулярно упакованными монодисперсными глобулами^{22,229,234,238}; расчетный аппарат для модели плоскошелевидных пор на стадии десорбции по сути аналогичен расчетам цилиндрических пор), способами разбиения экспериментальной изотермы на интервалы и расчета средних значений γ в пределах каждого интервала, а также способом учета вклада полимолекулярной адсорбции на стенках незаполненных пор $t(P/P_0)$ ³⁰. В работах Брунауэра с соавт.²³³ предложен «безмодельный» метод расчета с использованием в качестве характерного размера гидравлического радиуса пор $r_{гд}$, однако, величина $r_{гд}$ в неявном виде неизбежно включает модельно-геометрические допущения и поэтому метод²³³ не имеет преимуществ³⁰. В работах школы де Бура²³⁸ дополнительно введен учет зависимости химического потенциала адсорбционной пленки от ее толщины, влияющей на значения $t(P/P)$ и кривизну менисков. Необходимость такого учета впервые отмечена еще в 1934 году А.А.Жуховицким²⁴⁰, более детальная теория предложена Б.В.Дерягиным^{241,242} (теория расклинивающего давления тонких пленок). В литературе этот метод называют по имени авторов методом ДББ (метод Дерягина-де Бура-Брукгоффа)²³⁷. Кроме того, в некоторых работах дополнительно учитывается зависимость поверхностного натяжения адсорбированной фазы от кривизны мениска²³⁷.

В современной литературе наиболее часто используются, по-видимому, методы Баррета, Джойнера и Халенды (метод БДХ)²²⁸ и метод Доллимора и Хилла (метод ДХ)²³⁷.

В²²⁹ и ²³⁹) сопоставлены результаты анализа изотерм адсорбции азота на разнообразных мезопористых системах (26 систем в²²⁹) и 18 в²³⁹) с использованием разных методов расчета распределения пор в рамках цилиндрической модели по десорбционной ветви изотермы (метод ДББ не использовался). Оказалось, что результаты расчетов существенно зависят от вида функции $t(P/P_0)$, использованной в расчете, это влияние намного превосходит роль других деталей расчета. Отметим, что эта функция может задаваться в виде предложенных разными авторами стандартных изотерм адсорбции азота (см. раздел 2.2.2), уравнениями типа Хелси (58) или Френкеля-Хелси-Хилла (то же уравнение с величиной $m = 3.0$, которая полу-

чена из потенциала взаимодействия, заданного уравнением Леннарда-Джонса). Применение метода ДББ приводит к заметному (почти параллельному) смещению расчетной зависимости $V(r)$ в область больших пор; это смещение усиливается при дополнительном учете зависимости поверхностного натяжения от кривизны менисков²³⁷.

В то же время приведенные в²⁴⁰) расчеты по модели плоскошелевидных и цилиндрических пор для одной и той же функции $t(P/P_0)$, как и сопоставление расчетов по моделям сферических и цилиндрических полостей^{238,244} показало, что выбор упрощенной модели не имеет принципиального значения, различия между результатами расчета - порядка погрешностей эксперимента (различия при расчетах по адсорбционной ветви изотермы возникают лишь при переходе от модели цилиндрических пор «с дном» к модели таких пор «без дна»). Столь небольшое влияние геометрических моделей по-видимому, обусловлено тем, что расчетное распределение в первую очередь зависит от изменений величины производной $da/d(P/P_0)$, максимальные значения которой соответствуют максимуму производной $dv/dr = v'(r)$.

В работах Беннетэна с соавт.²⁴⁵) отмечен еще один зачастую игнорируемый фактор, который может влиять на результаты расчета распределения мезопор. В традиционной процедуре расчета обычно молчаливо подразумевают, что предельному насыщению V_s (см. уравнение (61)) соответствует полное заполнение всех пор и пренебрежимо малая (нулевая) величина внешней поверхности $A_{вш}$. Соответственно, первый шаг расчета как по десорбционной, так и адсорбционной ветви изотермы учитывает только объем адсорбата, сконденсированного в порах, игнорируя возможный вклад полимолекулярной адсорбции на поверхности $A_{вш}$ (равный $A_{вш}t(P/P_0)$). Такое допущение достаточно приемлемо лишь в случае изотерм адсорбции, образующих практически горизонтальные участки в области предельных значений $(P/P_0)_{max}$, где $A_{вш} \ll A$. Однако, для систем с большим объемом крупных мезопор характерен достаточно заметный подъем и в области $(P/P_0)_{max}$. В таких случаях величина $A_{вш}$ может быть рассчитана на основе сравнительного метода, игнорирование этого искажает распределение пор в области их предельных размеров²⁴⁵⁻²⁴⁷.

Учет всех рассмотренных выше и других подобных факторов позволяет существенно уточнять результаты расчета распределения пор лишь в пористых системах, которые действительно образованы непересекающимися порами простейшей формы. В реальной практике такие системы являются редчайшим исключением, среди немногих примеров можно назвать хризотилловый асбест^{248,249}, оксидные пленки, получаемые анодным окислением металлов²⁵⁰, мембраны, получаемые ионной бомбардировкой полимерных пленок^{27,35} или цеолит типа L²⁵¹⁻²⁵². В случае пористых углеродных материалов простую форму пор могут иметь лишь пока экзотические углеродные нанотрубки. Характерные для ПУМ щелевидные поры могут иметь переменное сечение, быть частично заполнены, заканчиваться тупиками или переходить в полости другого размера и формы.

Поэтому важным фактором, полностью игнорируемым в рамках традиционных моделей индивидуальных пор, является взаимосвязь пор, существенно влияющая даже на качественную интерпретацию зависимостей $v(r)$ и $A(r)$. Для учета взаимосвязи пор необходим переход к решеточным моделям, рассмотренным в разделе 1.5.

Применение подходов теории перколяции к анализу десорбционных ветвей изотерм адсорбции²⁵³⁻²⁵⁷ изменяет даже качественную интерпретацию расчетных зависимостей $V(r)$ и $A(r)$.

В традиционных моделях индивидуальных пор эти зависимости отождествляются с «собственными» размерами пор (или размером горл в бутылкообразной модели, где при этом подразумеваются «собственные» горла каждой конкретной «бутылки»)³⁰. В решетке взаимосвязанных пор каждая полость связана с внешней поверхностью множеством цепочек из полостей и горл разного размера и формы. В каждой из таких цепочек есть горло минимального размера b_i , наибольшее из таких горл $(b_i)_{\max}$ является критическим, которое определяет момент десорбции из данной полости (т.е. значение P/P_0). При этом критическое горло может находиться в любом месте, т.е. может быть как «собственным», так и весьма удаленным от данной полости. Соответственно, вычисляемые функции $V(r)$ и $A(r)$ или $V'(r)$ и $A'(r)$ имеют смысл распределения объема и поверхности по размерам критическим горл¹⁶.

Из результатов применения теории перколяции^{253,254} также следует, что в десорбционном процессе проявляется только часть горл (являющихся «критическими» или «перколяционными»), а наиболее крупные и наиболее мелкие не проявляются. Крупные поры начинают проявляться только после того, как их численная доля превышает порог перколяции (см. раздел 1.5), горла минимального размера не участвуют в процессе из-за возможности десорбции через более крупные горла.

В то же время заполнение полостей на адсорбционной ветви гистерезиса в существенно большей степени определяется «собственными» размерами полостей и горл или ближайшего окружения каждой полости. Поэтому адсорбционная и десорбционная ветви содержат разную взаимодополняющую информацию о мезоструктуре пористого тела: распределение объема пористого пространства по «собственным» характерным размерам элементов (функция $V_a(r)$, рассчитанная из адсорбционной ветви) и распределение объема по «критическим» размерам горл, лимитирующей доступность данных элементов (функция $V_d(r)$, определенная из десорбционной ветви изотермы)²⁴⁷.

Детальные исследования особенностей заполнения и освобождения полостей в статистической трехмерной решетке в области капиллярно-конденсационного гистерезиса проведены методом численного эксперимента Ефремовым в²⁵⁸⁻²⁶⁰. Трехмерная решетка генерировалась в виде системы пересекающихся сферических полостей с дополнительной рандомизацией; в результате каждая полость имела Z горл-связей разного размера, локальное число которых изменялось от 3 до 6. Критическое давление $(P/P_0)_{кр,i}$, соответствующее моменту спонтанного заполнения полости i на адсорбционной ветви гистерезиса, рассчитывалось по модифицированному уравнению Кельвина

$$(P/P_0)_{кр,i} = M(P/P_0) \exp(\sigma V/RT \cdot dA/dV), \quad (62)$$

где dA - изменение поверхности раздела при изменении объема сорбированной фазы на величину dV , $M(P/P_0)$ - корректировочная функция, учитывающая молекулярные взаимодействия, вытекающие из анализа задачи методами молекулярной физики.

Из уравнения (62) следует, что для полостей одного радиуса r_i значения $(P/P_0)_{кр,i}$ должны возрастать с ростом суммар-

ной площади сферических сегментов $A_{c,i}$, «вырезаемых» горлами. Это приводит к эффекту «запаздывания» спонтанной конденсации, усиливающемуся с ростом числа и размера горл. В то же время при заполнении соседних полостей и соответствующем образовании менисков в горлах значения $A_{c,i}$ убывают, что снижает величину $(P/P_0)_{кр,i}$ и может приводить к спонтанному заполнению рассматриваемой полости (кооперативный механизм заполнения).

В результате ход процессов на начальной стадии капиллярной конденсации определяется эффектом запаздывания с постепенным заполнением отдельных полостей с минимальными значениями $(P/P_0)_{кр,i}$ (полости минимального размера с минимальным числом горл). По мере роста числа заполненных полостей и снижения локальных значений Z_i для еще не заполненных полостей возрастает вероятность их заполнения по кооперативному механизму. На заключительной стадии капиллярной конденсации заполнение по этому механизму становится определяющим, происходит одновременное спонтанное заполнение сразу групп полостей.

Последовательность освобождения полостей при десорбции определяется перколяционной процедурой²⁴⁶⁾, т.е. в конечном итоге десорбция из каждой произвольно выбранной полости определяется размерами соответствующего ей критического горла $b_{max,i}$.

Общая схема заполнения и освобождения пористого пространства в рамках решеточной модели показана по¹⁶⁾ на рис. 15.

Качественно подобные результаты получены экспериментально, например, в^{261,262)} при исследовании адсорбции в пористых стеклах методом светорассеяния. На рис. 16 для иллюстрации эффекта запаздывания приведены расчетные значения $(P/P_0)_{кр}$ для адсорбции азота при 77 К в сфероидальных полостях радиуса 2.5 нм с разным числом горл радиуса 1.2 нм²⁵⁸⁾.

На том же рисунке приведена расчетная зависимость r/r_0 от Z , где r_0 - геометрический радиус полости, r - радиус, рассчитанный по уравнению Кельвина (57) без учета горл.

Совокупность этих результатов показывает существенную роль взаимосвязи пор, координационного числа и размера решетки²⁴⁶⁾, игнорируемых традиционными моделями и методами расчета. В связи с этим напрашивается вопрос - насколько

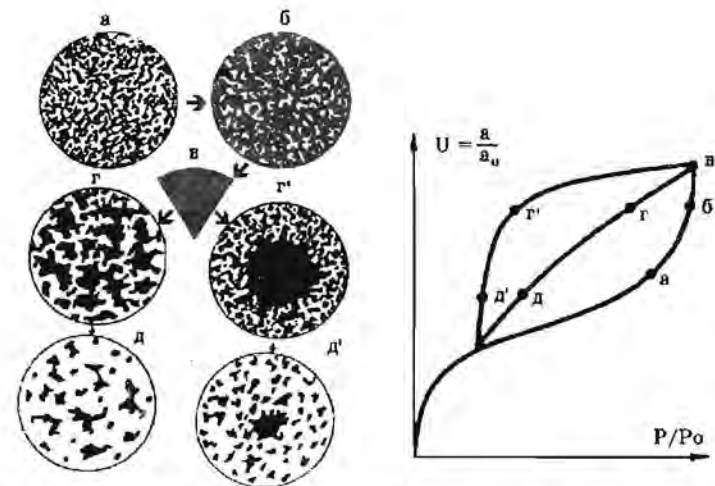


Рис.15 Схема распределения конденсата (показан черным) в реальном пористом теле при адсорбции: $a \Rightarrow b \Rightarrow v$ и десорбции: $v \Rightarrow g(g') \Rightarrow d(d')$: буквами обозначены заполнения, соответствующие показанным на изотерме адсорбции с узким (в, g' , d') и широким (в, g , d) распределением объема по размерам горл.

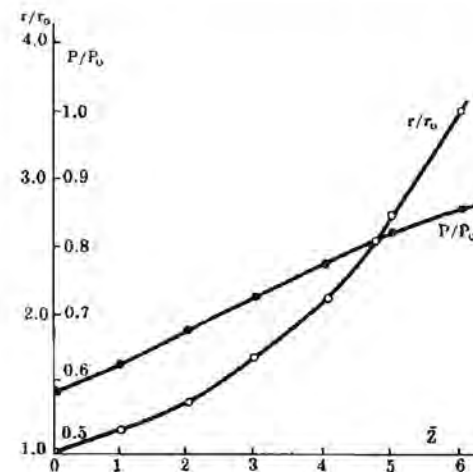


Рис.16 Расчетные значения момента спонтанного заполнения полости (P/P_0) и относительного расчетного размера (r/r_0) от среднего числа горл Z , приходящихся на одну полость (по²⁵⁸⁾).

достоверны результаты интерпретации адсорбционно-капиллярных (и ртутно-порометрических) измерений распределения пор в рамках общепринятых моделей индивидуальных пор простейшей формы?

Начнем с достоверности измерений текстурных характеристик в системах с простейшей геометрией пор. В работах Шолтена с соавт.²⁴⁸) сопоставлены результаты электронно-микроскопических (ЭМ), капиллярно-конденсационных (КК) и ртутно-порометрических (РП) исследований синтетического хризотилового асбеста ($Mg_3(OH)_4Si_2O_5$). Это весьма совершенная модельная система, кристаллизующаяся в виде отдельных полых трубок с открытыми с двух концов цилиндрическими капиллярами постоянного сечения (рис.17а), достаточно надежно анализируемая методами ЭМ (погрешность измерения геометрических характеристик $\pm 5\%$) и рентгенофазного анализа. Удельная поверхность образца В2 по данным ЭМ равна $93 \text{ м}^2/\text{г}$ («внутренняя» поверхность трубок составляет 20% внешней), адсорбционные измерения дали $A^{N_2}_{637} = 103 \text{ м}^2/\text{г}$, различия можно объяснить микрошероховатостями, не регистрируемыми методом ЭМ.

На рис.17б сопоставлены графики распределения объема пор по радиусам, рассчитанные на основе данных ЭМ, КК и РП для образца В1 в виде рыхлого порошка, на рис.17в представлены аналогичные данные для обр. В2 в виде гранул, полученных из В1 прессованием при давлении $3500 \text{ кг}/\text{см}^2$. Расчеты по КК основаны на десорбционной ветви изотермы и методе ДББ²⁸⁸), при расчетах по адсорбционной ветви изотермы получены графики, практически совпадающие с рассчитанными по ветви десорбции. Видно, что графики, полученные методом КК, имеют бимодальное распределение, область более крупных пор соответствует промежуткам между стержневидными кристаллами (максимум распределения при $r = 14,5 \text{ нм}$ для обр. В1 и $7,0 \text{ нм}$ для обр. В2). Область пор меньшего размера соответствует цилиндрическим полостям в кристаллах, здесь максимумы распределения согласуются с измеренными методами ЭМ (для обр. В1 $3,85 \text{ нм}$ по десорбционной и $3,4 \text{ нм}$ по адсорбционной ветви изотермы, по данным ЭМ $4,0 \text{ нм}$). Измерение методом РП также дали два максимума распределения (левый выражен не явно), которые заметно смещены в

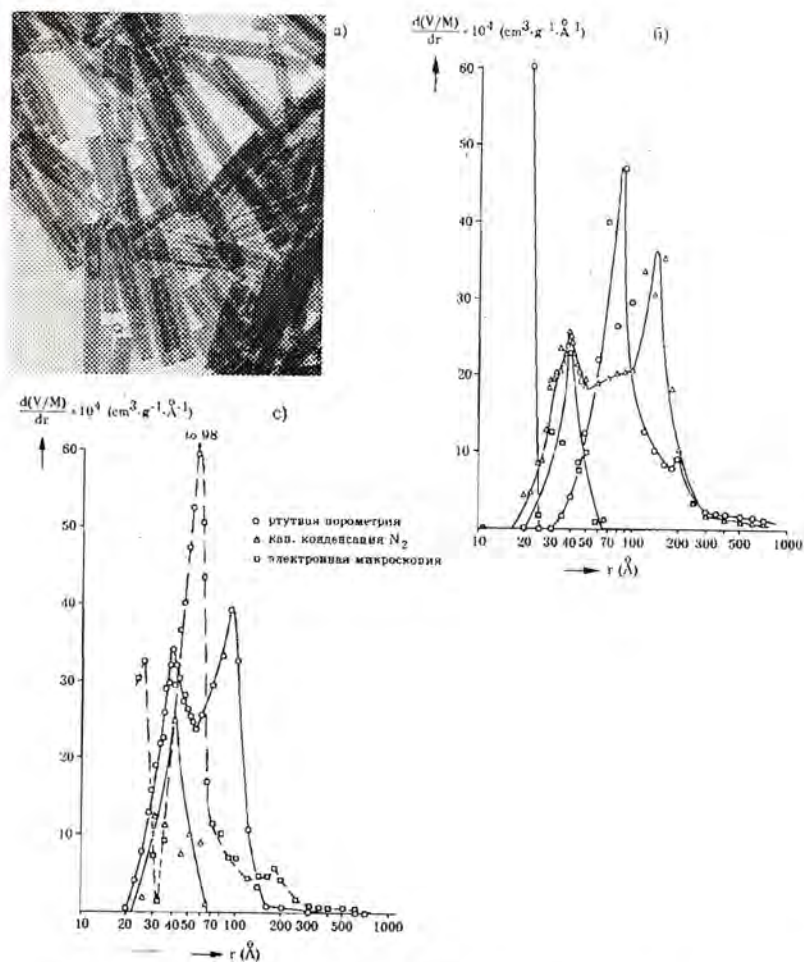


Рис.17 Текстура хризотилового асбеста по²⁴⁸): электронная микрография (а), распределение объема по размерам пор для обр. В1 (б) и обр. В2 (с)

область малых размеров пор. Эти различия можно объяснить зависимостью поверхностного натяжения ртути σ от кривизны поверхности менисков (использовались значения $\sigma = 480 \text{ дин}/\text{см}$ и угол смачивания 140° ; снижение значений σ в два раза приводит максимумы распределения в соответствие с измеренными

ми методами КК и ЭМ). Авторы²⁴³⁾ отмечают, что учет зависимости σ от кривизны по уравнениям, предложенным в²⁶³⁾ при анализе данных КК также устраняет различие результатов, полученных методами ЭМ и КК.

В качестве другого примера можно рассмотреть результаты работы²⁵⁰⁾, где исследована текстура продуктов анодного окисления алюминиевой фольги. В этом случае образуется пленка Al_2O_3 с порами удовлетворительно цилиндрической формы, закрытыми с одного конца. Изменения условий окисления позволяют регулировать диаметр этих пор в диапазоне, удобном для сопоставления данных ЭМ и КК. Текстуры характеристики изученных в²⁵⁰⁾ пленок показаны в табл. 7.

Из таблицы видно, что средний размер пор, рассчитанный по десорбционной ветви методом ДББ, близок измеренному методом ЭМ. Расчеты по уравнению Кельвина и методом ДББ по адсорбционной ветви капиллярно-конденсационного гистерезиса дают более отличающиеся результаты. Однако, значения $d_{дес. ДББ}$ во всех случаях также ниже рассчитанных по ЭМ на 10-30%. Авторы²⁵⁰⁾ в качестве одной из возможных причин недостаточно полного соответствия отмечают некоторую конечность пор, получаемых этим методом (сужение диаметра по глубине). Несоответствие суммарных объемов и величин удельной поверхности могут быть объяснены заполнением части пор гидроксидом алюминия. Но в целом соответствие результатов методом ЭМ и КК можно и в этом случае считать удовлетворительным.

Таблица 7. Результаты исследования пленок Al_2O_3 с цилиндрическими порами²⁵⁰⁾.

Образец (цифра - напря- жение на аноде, в)	данные ЭМ		адсорбция N_2		расчеты по области КК азота						
	\bar{d} нм	V см ³ /г	$A_{БЭТ}$ м ² /г	V_s см ³ /г	ур. Кельвина		метод БДД				
					A , м ² /г	\bar{d} нм	адсорбция		десорбция		
						A , м ² /г	\bar{d} нм	A м ² /г	\bar{d} нм	A м ² /г	\bar{d} нм
40	104	0.48	9.4	0.10	6.3	5.3	8.2	5.4	4.8	7.5	
45	116	0.43	8.2	0.11	4.5	7.6	6.2	7.4	3.5	10.5	
50	128	0.37	7.8	0.11	3.7	8.4	4.5	8.5	2.9	11.5	

Гораздо сложнее проверка достоверности капиллярно-конденсационных определений текстурных характеристик для пористых тел с изменяющейся геометрией лабиринта взаимосвязанных пор, где дополнительно должны проявляться перколяционные и кооперативные эффекты, усложняющие адсорбционно-десорбционные процессы. Принципиальные осложнения в таких случаях связаны с поиском надежного независимого метода, тем более, что известные и развивающиеся в настоящее время экспериментальные методы измерения текстурных характеристик^{4-8,30-37)} в качестве эталона сравнения часто используют результаты именно капиллярно-конденсационных измерений³⁰⁻³⁵⁾.

Наиболее наглядные и независимые методы и в этом случае могут базироваться на ЭМ: растровой ЭМ³⁵⁾, исследовании шлиф-срезов, в том числе после заполнения свободного пространства пористой матрицы контрастными компонентами или компонентами, сохраняющимися после полного растворения исходной матрицы^{27,35,265,266)}. В последнем случае остающиеся после удаления скелета исходной матрицы реплики могут быть в виде частиц, воспроизводящих геометрические характеристики пористого пространства исследуемой матрицы^{27,267-268)}.

Так, в работе²⁶⁹⁾ (цитируется по²⁶⁸⁾) метод электронно-микроскопического анализа реплик использован для исследования геометрии пор в пористом стекле, где полости предварительно заполнялись металлом в вакууме, затем стекло растворялось. Оказалось, что распределение реплик полостей по размерам согласуется с вычисленным по модели случайной упаковки сфер, предложенной Мэсоном в²⁷⁰⁾. Эверетт при анализе этих работ в²⁶⁸⁾ особо отмечает удивительность согласия, полученного несмотря на то, что в данной модели Мэсона используется уравнение Кельвина и простые выражения для толщины адсорбционной пленки. (В более поздних работах Мэсона²⁷¹⁾ даны расчетные графики распределения радиусов кривизны полостей и горл в случайных упаковках сферических частиц, претендующие на более полный учет их сложной геометрии, перколяционных эффектов и др.).

Действительно, корректный анализ сложной геометрии шлиф-срезов или реплик требует применения более совершен-

ных методик анализа изображений^{265,266}), базирующихся на достижениях топологии, дифференциальной геометрии, статистики и т.д.. Использование таких подходов также включает неизбежные аппроксимации формы, средних размеров и должно ограничиваться некоторым разумным пределом приближения.

Другой путь проверки корректности интерпретации результатов метода КК может базироваться на современных подходах молекулярной физики - своеобразном симбиозе статистической термодинамики, физики и вычислительной техники^{225,272-276}). Эти подходы обеспечивают анализ адсорбционно-капиллярных явлений на атомно-молекулярном уровне путем точного расчета потенциалов межмолекулярного взаимодействия при заданной геометрии структуры пор и характеристиках парного взаимодействия (сорбат-сорбент и сорбат-сорбат).

В настоящее время развивается два многообещающих подхода²⁷²): теория функционала плотности (ТФП) в локальном и нелокальном вариантах, и прямое молекулярное моделирование методами Монте Карло (МК) или молекулярной динамики (МД).

Наиболее универсальным и точным является метод МД, но он же требует и наибольших затрат машинного времени. Процедура расчета включает генерирование начального распределения заданного числа атомов (молекул), образующих флюид (адсорбтив) и стенки поры. Частицам флюида приписываются случайные значения скорости и направления движения (так, чтобы суммарная энергия оставалась на уровне заданной), рассчитываются все парные (и учитываются непарные) взаимодействия флюид-флюид и флюид-атомы стенки, изменения при столкновении частиц флюида и т.д.. Расчет для последовательных малых интервалов времени проводится до установления равновесной ситуации с минимальной энергией. Введение «периодических граничных условий» позволяет переносить результаты моделирования ограниченного числа частиц (10^2-10^3) на системы с произвольно большим их числом. Метод МК проще, так как не включает непосредственно расчеты при движении и столкновениях и базируется на переборе различных вариантов распределения с выявлением равновесного состояния, соответствующего минимизации энергии системы. Методы ТФП

основаны на аналитическом расчете равновесных статических ситуаций.

В принципе эти подходы разрабатываются для решения широкого круга задач²⁷⁵): моделирования структуры и динамики жидких и твердых молекулярных сред, растворов электролитов, полимеров, коллоидов и т.д.. В работах Эванса с соавт.²⁷³) и других эти подходы модифицированы для решения задач адсорбции. С точки зрения развиваемой в этих работах теории традиционные методы анализа адсорбционных данных являются эмпирическими²⁷⁴). Так, теория БЭТ пренебрегает гетерогенностью поверхности и взаимодействием адсорбат-адсорбат, уравнение Кельвина базируется на макроскопической термодинамике, неоправданной при малых размерах пор и т.д..

По^{274,277}) наиболее эффективен метод расчетов на основе нелокальной формы теории функционала плотности, позволяющий анализировать адсорбционные процессы в щелевидных порах любой ширины и в цилиндрах с радиусами более 1.6 молекулярных диаметров на 1-2 порядка быстрее, чем методом МД при получении почти тождественных результатов. Рассчитываемые характеристики - профили плотности адсорбтива в широком диапазоне температур и давлений, рост толщины адсорбционной пленки в порах малого размера, в том числе при изменении угла смачивания, условия перехода пара в конденсированное состояние и т.д.²⁷⁶).

Эти расчеты в основном относятся к теории адсорбционных процессов в индивидуальных порах, но в²⁷⁷) предложен и первый прикладной метод расчета распределения пор по размерам для активных углей по изотермам адсорбции азота. Метод базируется на локальной форме ТФП^{273,274}) и потенциале межмолекулярного взаимодействия Леннард-Джонса 6-12 с параметрами, скорректированными по экспериментальной изотерме адсорбции азота на графитизированной саже. Пористая структура угля моделируется системой щелеобразных пор шириной 0.8-35 нм с бимодальным логнормальным распределением (диапазон размеров определялся возможностями экспериментальных измерений изотерм адсорбции). Количество пор каждого размера устанавливался стыковкой расчетного вклада адсорбции с экспериментальной изотермой. Продолжительность

анализа - на ЭВМ типа АХ8800 - от нескольких минут для систем с узким распределением, до нескольких часов - с широким распределением пор по размерам. Авторы указывают и пути усовершенствования метода, в том числе - использование более эффективного нелокального варианта ТФП; но при всех возможных недостатках неоспоримое преимущество метода²⁷⁷⁾ - в возможности анализа текстуры и микро- и мезопор в рамках одной неэмпирической методики.

В настоящее время эти методы находятся еще на начальной стадии развития, но за ними, в их сочетании с методами количественной стереологии^{265,266)} и быстро совершенствующейся вычислительной техникой - несомненное будущее, в том числе в связи с задачами интерпретации результатов капиллярно-конденсационных измерений.

В качестве одного из первых применений такой методики для анализа достоверности общепринятой в настоящее время интерпретации результатов КК рассмотрим работы Ефремова и Фенелона²⁵⁸⁻²⁶⁰⁾ на примере²⁶⁰⁾.

В этой работе на модельной системе взаимосвязанных пор с заданными размерами полостей и горл численными методами рассчитаны адсорбционные и десорбционные ветви изотерм адсорбции азота при 77 К, затем полученные изотермы обработаны традиционными методами расчета распределения в модельной системе независимых капилляров и проведено сопоставление «заданного» и «рассчитанного» распределений $V(r)$.

Пористое пространство моделировалось в виде системы из 3×10^5 пересекающихся сферических полостей, диаметр которых для упрощения был принят одинаковым, равным 10 нм. Каждая полость имела 6 горл, образовавшихся в результате пересечения полостей, острые выступы в местах пересечений сглаживались тороидальными поверхностями. Размеры горл варьировались с помощью датчика случайных чисел с заданной плотностью распределения в диапазоне радиусов 1.4-4.2 нм.

Полимолекулярная адсорбция задавалась уравнением де Бура-Линсена (вариант уравнения Френкеля-Хелси-Хилла) в форме

$$t = 0.354 [5/\ln(P_0/P)]^{1/3} \quad (63)$$

момент спонтанного заполнения при капиллярной конденса-

ции определялся уравнением (62). При расчете адсорбционной ветви и спонтанном заполнении хотя бы одной полости проводился повторный анализ во всех соседних полостях для учета возможных кооперативных эффектов. Момент десорбции определялся с помощью процедуры перколяционного зондирования²⁴⁶⁾. При анализе полученных изотерм традиционными методами использовались те же уравнения для расчета $t(P/P_0)$ и т.д., но все поры рассматривались как независимые цилиндрические капилляры.

Основные результаты представлены на рис. 18. Здесь на рис. 18а показана полученная изотерма адсорбции азота, дополнительно приведена вспомогательная изотерма, вычисленная в предположении отсутствия кооперативных эффектов при заполнении (те же полости разъединены в пространстве и заполняются индивидуально). Видно, что кооперативный эффект приводит к более крутой адсорбционной ветви изотермы.

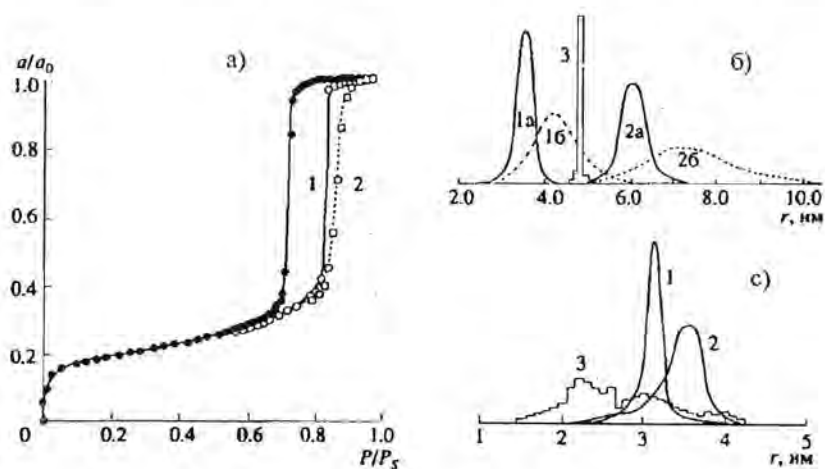


Рис. 18. Результаты численных адсорбционных экспериментов²⁶⁰⁾: а) изотермы адсорбции в системе взаимосвязанных (1) и не связанных (2) полостей; б) результаты анализа адсорбционных ветвей изотерм: 3 - заданное распределение полостей; 1, 2 - рассчитанное по модели цилиндрических капилляров «без дна» (1) и «с дном» (2), а - расчеты по основной, б - по вспомогательной изотерме; с) результаты анализа десорбционных ветвей изотерм: 3 - заданное распределение горл; 1 - расчет горл методом РП; 2 - из десорбционной ветви изотермы.

На рис. 18б сопоставлены результаты, полученные из адсорбционных ветвей изотермы: узкий пик 3 соответствует заданному распределению полостей (средний диаметр с учетом вырезов под горла 9,6 нм), левый пик 1а получен по модели цилиндрических пор, открытых с двух сторон ($d_{\text{ср}} \sim 7,2$ нм), правый пик 2а - расчет по модели цилиндров «с дном» ($d_{\text{ср}} \sim 12$ нм). Дополнительно пунктиром показаны распределения 1б и 2б, вычисленные из вспомогательной изотермы заполнения индивидуальных полостей. Эти распределения шире и заметно смещены в сторону больших размеров полостей. (Средние значения $d \sim 8$ нм и ~ 14 нм). Из приведенного сопоставления видно, что модель цилиндрических капилляров «без дна» занижает «истинные» размеры полостей, а модель цилиндрических пор «с дном» - соответственно, завышает эти размеры.

В данном случае относительные смещения средних размеров одинаковы $\pm 25\%$ относ., т.е. среднеарифметическая величина $d_{\text{ср}}$ практически совпадает с «истинным». Но расчетные распределения в любом случае значительно шире заданных.

На рис. 18с сопоставлены результаты анализа распределения горл по десорбционным ветвям изотерм. Там же даны результаты аналогичного расчета по стандартной методике методом ртутной порометрии (РП, модель цилиндрических пор). Распределения, полученные традиционными методами анализа данных РП и КК (десорбция) находятся в диапазоне истинного распределения, но как отмечалось выше, из-за перколяционных эффектов смещены в сторону больших размеров.

Результаты этой работы показывают, что традиционные методы анализа текстуры на основе адсорбционных-капиллярных и РП измерений являются, по существу, полуколичественными и необходима дальнейшая работа по созданию более совершенной интерпретации, повышающей количественную достоверность результатов подобных измерений.

2.3.2. Ртутная порометрия и другие методы исследования мезо- и макротекстуры

Метод ртутной порометрии (РП), также основанный на капиллярных явлениях, первоначально разработан Риттером и Дрейком²⁷⁸) для исследования распределения пор в обычно недоступной для адсорбционных измерений области (радиусы

более 50 нм)³⁵), в современном аппаратном оформлении позволяет проводить измерения в диапазоне от нескольких сотен мкм до 1,5-2,0 нм^{21,35}). Математическая основа метода - уравнение Уошборна-Лапласа в виде

$$r_r = 2\sigma \cos\theta / P \quad (15)$$

рассмотренное ранее в разделе 1.5, где дана и интерпретация РП в системе взаимосвязанных пор.

В современной практике этого метода угол смачивания ртути θ для углеродных материалов обычно принимается равным 140-142°^{21,30}), поверхностное натяжение ртути $\sigma = 480-482$ мН/м, стандартные расчеты базируются на модели непересекающихся (обычно цилиндрических) пор^{21-23,30,278-287}). В ряде работ показано удовлетворительное согласие результатов стандартного использования РП с независимым, например, электронно-микроскопическим анализом²⁸⁴). Тем не менее, стандартной интерпретации данных РП в рамках независимых пор присущи все недостатки, отмеченные выше при рассмотрении метода капиллярной конденсации. Последовательность перемещения ртути в стандартном режиме вдавливания аналогична отступлению фронта менисков смачивающей жидкости при десорбции, интерпретация упрощается лишь отсутствием аналога адсорбционной пленки на поверхности (в случае ртути из-за малости давления ее паров роль адсорбционных эффектов, по-видимому, пренебрежимо мала).

В настоящее время широко развиваются исследования по более совершенной интерпретации РП, в том числе с использованием информации, получаемой при снижении давления²⁸³). Подходы и проблемы в целом аналогичны рассмотренным выше в предыдущем разделе.

Дополнительные осложнения связаны с применением высоких давлений (до 4000 атм в современных приборах), которые могут приводить к деформациям и разрушениям^{23,286}); для проверки наличия таких деформаций предложен метод повторного вдавливания после удаления ртути возгонкой по методике²⁸⁷).

Хейвит в²⁸⁸) рассмотрел интересные возможности нетрадиционного развития ртутной порометрии. Это, например, исследование проницаемости ртути через гранулу или таблетку

при варьировании давления, измерения электропроводности или газопроницаемости углеродных гранул при разных их заполнениях, радиографический анализ распределения ртути²⁸⁹). Такие методы существенно расширяют возможности анализа взаимосвязи пор, позволяют исследовать перколяционные эффекты, извилистость и проницаемость. **Радиографический анализ ПУМ** подробно рассмотрен в^{288,289}). В наиболее простом варианте этот метод осуществляется при мягком рентгеновском облучении достаточно тонкого (0,1-0,5 мм) слоя или среза, за которым расположена рентгеночувствительная пленка или экран. Предварительно часть пористого пространства заполняется расплавом серебра, висмута, сплава Вуда или ртутью, что позволяет анализировать детали макротекстуры с разрешением 0,5-0,1 мкм. Преимущества применения ртути - в возможности исследования одного и того же образца при разных заполнениях (методика с серебром, в свою очередь, позволяет дополнительно исследовать реплики после выжигания угля²⁸⁹). В²⁸⁸) описано и получение стереоскопических снимков этим методом. Однако, в настоящее время возможности метода радиографии в значительной степени перекрываются сканирующей электронной микроскопией.

В качестве альтернативы ртутной порометрии рассмотрим предложенные сравнительно недавно методы **термопорометрии**^{7,8,291}), **ЯМР-спектроскопии** для текстурных исследований^{5,6,292}) и **«эталонной порометрии»**²⁹³).

Метод термопорометрии основан на зависимости температуры фазовых превращений жидкость-твердое от размера пор (образующихся в них частиц) и реализуется с помощью прецизионного дифференциального сканирующего калориметра, регистрирующего температуру и тепловые эффекты фазовых превращений при охлаждении (нагревании) пористой матрицы, заполненной водой, бензолом, деканом или другой жидкой фазой. Описанный в²⁹¹) автоматический прибор позволяет проводить измерения в диапазоне радиусов 1,5-150 нм, результаты удовлетворительно совпадают с полученными методом ртутной порометрии. Преимущества метода - возможность исследования легко деформируемых, в том числе невысушенных материалов типа гидрогелей, коллоидных систем, недостатки - низкая производительность, потенциальная возможность текстур-

ных изменений в ходе охлаждения (много десятков градусов).

В^{5,6,292}) для анализа текстуры предложено использовать определяемую **методом ЯМР** зависимость спин-решеточной релаксации протонов от размера пор, заполненных водой, спиртом или другой подобной жидкой фазой. Измерения проводятся в полях низкой магнитной напряженности при частоте ~20 МГц, диапазон анализируемых размеров - от долей нм до десятков мкм. В⁶) показано применение этого метода для анализа профиля распределения пор по радиусу зерна с разрешением 50 мкм.

Важное преимущество метода - возможность исследования различных коллоидных систем до сушки, недостаток в том, что наличие небольших количеств магнитовосприимчивых примесей существенно влияет на результаты, поэтому этот интересный метод целесообразно использовать лишь для решения некоторых исследовательских задач на достаточно чистых модельных системах⁶).

Метод «эталонной порометрии» разработан в середине 70-ых годов в Институте электрохимии АН СССР Вольфовичем и др.²⁹³) и основан на измерении равновесного распределения жидкой фазы между контактирующими пористым «эталоном» (для которого известна зависимость $V_3(r)$) и исследуемой пористой матрицей (с неизвестной зависимостью $V(r)$). Измерения проводятся в режиме насыщения или десорбции с периодическим разделением взвешиванием «образца» и «эталоны», позволяющим определять $V(r(V_3))$. В настоящее время метод реализован в виде автоматизированной установки, управляемой персональной мини ЭВМ²⁹⁴).

Достоинства метода - отсутствие ртути, возможность измерений в очень широком диапазоне размеров (в принципе - с микропор до супермакропор размерами ~10² мкм), исследования деформируемых, и в том числе амальгируемых и набухающих материалов. Использование жидкостей разной полярности в принципе позволяет получить информацию о текстуре «фильных» и «фобных» участков. Наиболее существенные недостатки - проблема эталона, отдельное взвешивание, перколяционные факторы, ограничивающие эффективный жидкофазный контактный обмен областью высоких заполнений; в результате по²⁹⁴) этот метод можно рассматривать как перспек-

тивное дополнение к существующим газодсорбционным методикам, позволяющее расширять область измерений до пор большого размера.

Мощные универсальные средства современного текстурного анализа созданы на основе комплекса **микроскопических** (преимущественно - электронно-микроскопических - ЭМ) методов, включающего разновидности сканирующей и просвечивающей ЭМ, микродифракцию, анализ локального состава и приемы получения контрастных снимков, особенно в сочетании с современными автоматизированными системами анализа изображений^{31-35,295-300}. Эти методы практически вне конкуренции в возможностях визуального анализа таких топологических деталей, как характерная форма и взаимное расположение пор и частиц. Каким другим независимым методом можно однозначно установить причудливую морфологию систем, для примера показанных на рис. 4.

И в любом случае «лучше один раз увидеть...», тем более, что разрешение современных просвечивающих микроскопов достигает десятых долей нм, растровых - 3-5 нм²⁹⁶). Современные камеры с контролируемой средой позволяют проводить исследования «in situ» при температурах до 900°C и давлениях до 0.5 атм. Сегодня вообще серьезные исследования текстуры ПУМ нельзя представить без применения ЭМ.

Однако при анализе количественных текстурных характеристик, например, распределения пор по размерам $V(r)$, возникают проблемы неоднозначности выделения границ пор, особенно их глубины при малых размерах, возможны искажения в процессе приготовления образцов к измерениям, существуют и другие методические проблемы, кроме того, современные варианты ЭМ базируются на довольно дорогостоящем оборудовании. Поэтому наиболее эффективное применение современных методов ЭМ - в их сочетании с независимыми методами исследования.

Метод малоуглового рассеяния (МУР) основан на дифракции рентгеновских лучей (метод SAXS) или нейтронов (SANS) на неоднородностях (частицы, поры, инородные фазы с отличающейся электронной плотностью)³⁰¹⁻³⁰³. Соответствующие результаты измерений зависимости интенсивности рассеяния $J(\theta)$ от угла рассеяния θ (отсчет от центра падающего пучка,

интервал - несколько градусов) позволяют рассчитывать величину удельной поверхности A , порозность, распределение пор по размерам $V(r)$ в интервале 1-100 нм (SAXS), для SANS интервал несколько шире - от 0.5 до сотен нм), фрактальную размерность, исследовать изменения текстуры при адсорбции или набухании в присутствии растворителей.

Примеры сопоставления результатов исследования различных пористых тел по адсорбции азота и методами МУР даны, например, в^{303,304}). Оба метода во многих случаях дают близкие значения A и графики $V(r)$. Так, по³⁰⁴) для активных древесных углей RPV-40 $A_{БЭТ} = 220 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{SAXS} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, для PS-10 $A_{БЭТ} = 1078 \text{ м}^2/\text{г}$ и $A_{SAXS} = 970 \text{ м}^2/\text{г}$. Однако для исходных ультрамикropористых коксов, не подвергавшихся активации, эти методы дают разные значения, например для кокса RP-8 $A_{БЭТ} = 23 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{SAXS} = 290 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор 0.016 и 0.10 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно; для кокса RP-10: $A_{БЭТ} = 86 \text{ м}^2/\text{г}$, $A_{SAXS} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$, объемы пор 0.06 и 0.13 $\text{см}^3/\text{г}$. Эти различия обусловлены ультрамикropорами, недоступными для азота при 77 К из-за активированной диффузии или полной их блокировки (наличия полностью изолированных пор), в процессе активации увеличение размера пор почти устраняет их различия. В результате сочетание методов МУР и адсорбционных (а также ртутно-порометрических и других подобных по механизму заполнения методов) позволяет отдельно измерять «суммарную» и «закрытую» пористость.

Другой пример эффективного сочетания комплекса методов - работы^{194,195}), где совместное использование методов SAXS, рентгеновской дифракции и адсорбции азота и паров воды позволило обнаружить и объяснить обратимые изменения микротекстуры активных углеродных волокон и углей, обусловленные адсорбцией паров воды при 278 К. Показано, что в ходе насыщения парами воды межплоскостное расстояние d_{002} может увеличиться на 0,06 нм, а измеряемый методом SAXS характерный размер микropор (радиус инерции) возрастает почти на 1 нм (активное волокно из целлюлозы). Механизм этих изменений связан с переходом части плоскоклиновидных микropор в плоскошелевидные под расклинивающим действием адсорбционной пленки воды.

Наконец, получаемые методом SAXS размеры микropор

активных углей – одна из основ корреляций их размера и энергетической константы E_0 уравнений ТОЗМ^(132,136). В заключение этого краткого рассмотрения методов МУР – о сопоставлении методов SAXS и SANS. По⁽³⁰²⁾ метод SANS, благодаря меньшему рассеянию нейтронов, позволяет исследовать более представительные образцы толщиной в несколько мм (SAXS – только при толщинах, измеряемым в мкм), что также устраняет ряд методических проблем; расширяет диапазон измеряемых характерных размеров, упрощает сбор и обработку данных, более удобен при исследовании различных гелеобразных систем, но требует применения существенно более дорогостоящего оборудования. Наиболее эффективно сочетание этих методов: так, по⁽³⁰⁵⁾ при исследовании катализаторов Pt/C рассеяние рентгеновских лучей определяется в основном частицами платины, а рассеяние нейтронов – размерами пор в углеродном носителе, что связано с разными значениями сечений поглощения и рассеяния.

Для исследования макротекстурных неоднородностей, кроме обычно используемых методов оптической и электронной микроскопии, в⁽³⁰⁶⁾ предложена методика, основанная на использовании **рентгеновского микронанада**, применяемого обычно лишь для анализа распределения химического состава. Суть методики в том, что макрорельеф поверхности пористого образца приводит к расфокусировке электронного пучка и соответствующим изменениям интенсивности возникающего характеристического рентгеновского излучения. Этот обычный недостаток вертикальных спектрометров может быть с успехом использован для анализа геометрических неоднородностей порядка размеров пучка микронанада (1-2 мкм).

2.4. О предельных значениях удельной поверхности и объема микропор в ПУМ

Предельная величина поверхности, образованной исключительно базисными гранями ПУМ графита, соответствует ситуации, когда все атомы углерода в sp^2 форме располагаются в моноатомных (единичных) слоях графенов, доступных с «двух сторон». Несложно показать, что в плотнейшей гексагональной упаковке на один атом диаметра a приходится площадка

$a^2\sqrt{3}/2$, а так как каждый атом углерода по условию доступен с двух сторон, то величина такой удельной поверхности $A_{||}$ определяется уравнением:

$$A_{||} = a^2\sqrt{3} N_A/M, \quad (64)$$

где M – атомная масса углерода, N_A – число Авогадро. Принимая $a = 0.142$ нм, получим $A_{||} = 1752$ м²/г.

Но дополнительно необходимо учесть и вклад менее активных «боковых» граней, возрастающий с уменьшением размера L_a .

Поэтому для анализа общего случая представим ПУМ состоящим из УКО в виде плоских цилиндрических дисков диаметром L_a и толщиной L_c . В этом случае для системы монодисперсных дисков, игнорируя связанные с плотностью их упаковки стерические факторы, получим:

$$A_r = A_{||} + A_{\perp} = \frac{2}{L_c\rho} + \frac{4}{L_a\rho} = \frac{2}{\rho L_a} \left(\frac{L_a}{L_c} + 2 \right), \quad (65)$$

где A_r – полная геометрическая поверхность (без учета недоступных промежутков между частицами, эффектов, связанных с их взаимным наложением и экранировкой); $A_{||}$ и A_{\perp} – составляющие поверхности, соответствующие базисной и «боковым» граням, ρ – «истинная» плотность ПУМ. Например, при $L_a = L_c = 1$ нм и $\rho = 2.2$ г/см³ величина полной геометрической поверхности $A_r = 2727$ м²/г. Расчеты по уравнению (64) дают близкие значения A_r при $L_a \rightarrow \infty$ и $L_c \sim 0.5$ нм.

Действительно доступная поверхность A меньше A_r ; введем коэффициент доступности поверхности $K_d = A/A_r < 1.0$. В⁽³⁰⁷⁾ приведены экспериментально измеренные зависимости K_d от пористости ϵ случайных упаковок ряда монодисперсных систем. В частном случае систем из плоских цилиндрических дисков для области $0.73 < \epsilon < 0.45$ выполняется эмпирическое соотношение

$$K_d = 0.29 + 1.5\epsilon, \quad (66)$$

которое практически не зависит от изменений отношения L_c/L_a в диапазоне 1-2; при $\epsilon > 0.5$ $K_d \sim 1$. В ПУМ «первичные»

частицы расположены частично упорядоченно (и упорядоченность возрастает с повышением температуры термообработки), кроме того, в области микропор проявляются молекулярно-ситовые эффекты, что в совокупности снижает значения K_d . Поэтому уравнение (66) можно использовать только для оценок предельных (верхних) возможных значений доступной поверхности А.

Промежутки между взаиморазориентированными первичными частицами при очень малых значениях t_d и t_c ($> 1-2$ нм) образуют мезо- и макропоры. Микропоры могут образовываться а) при частичном или полном удалении графеновых слоев или отдельных гексагонов из таких частиц; б) между частицами с более или менее параллельно ориентированными базисными плоскостями; в) между ориентированными или случайно упакованными частицами малых размеров ($< 1-2$ нм). Кроме того, (д) возможны узкогорлые зоны («горла») с пренебрежимо малой собственной поверхностью и объемом, но лимитирующие доступ в более широкие полости.

Рассмотрим ситуации типа «а», приводящие к образованию микропор размера, кратного d_{002} . Пусть суммарное число удаленных графеновых слоев равно n , а оставшихся — m , в этом случае микропористость частиц ϵ_μ равна

$$\epsilon_\mu = n/(n+m) = (1+m/n)^{-1}, \quad (66)$$

т.е. равна численной доле полных удаленных слоев.

Для образования микропор преимущественно размера d_{002} необходимо минимизировать вероятность одновременного удаления двух или более соседних слоев. Это условие определим соотношением

$$P = \epsilon_\mu^2 = (1+m/n)^{-2}, \quad (67)$$

где P — вероятность одновременного удаления двух соседних слоев, принимаемая как вероятность осуществления двух независимых событий.

Удельный объем микропор V_μ связан с ϵ и истинной плотностью твердой фазы ρ уравнением, полученным из (23):

$$V_\mu = \epsilon/(1-\epsilon)\rho, \quad (68)$$

а подстановка уравнений (66) и (67) дает

$$V_\mu = n/m\rho = (P^{1/2}/(1-P^{1/2}))1/\rho \quad (69)$$

При удалении половины слоев ($m/n = 1.0$) и $\rho = 2.2$ г/см³ величина $V_\mu = 0.45$ см³/г, но $P = 0.25$, т.е. вероятность образования микропор шириной $2d_{002}$ достаточно велика, но быстро снижается при уменьшении допустимых значений V_μ . Так, при удалении 1/3 слоев ($m/n = 2.0$) $V_\mu = 0.23$ см³/г и $P = 0.09$; при удалении 1/4 слоев ($m/n = 3$) $V_\mu = 0.15$ см³/г и $P = 0.0625$ и т.д.

Следовательно, эффективность использования ПУМ в качестве «углеродных молекулярных сит» с порами типа «а» (или во многом идентичными им порами типа «в») может снижаться с ростом объема таких микропор.

Поры типа «в», как уже отмечено, подобны типу «а», а размер d_c пор типа «с» в первом приближении связан со средним размером D_c случайно упакованных частиц соотношением¹⁶⁾

$$d_c/D_c = 0.6[\epsilon_c/(1-\epsilon_c)], \quad (70)$$

где ϵ_c — пористость упаковки таких частиц, (а величина d_c соответствует размеру горл, т.е. сужений, ведущих в более широкие полости — расширения между частицами).

Менее определенным в общем случае является вклад горл типа «д». Их роль при равномерном распределении в пространстве ПУМ может быть оценена на основе подходов теории перколяции (см. раздел 1.5) из численной доли по отношению к горлам всех размеров. Если относительное число таких горл мало и каждая полость связана с внешней поверхностью через горла больших размеров, то такие горла могут вообще не проявляться. В то же время специальная обработка ПУМ, приводящая к образованию в зоне, примыкающей к внешней поверхности, сплошного покрытия с узкими горлами, способна радикально изменить доступность пористого пространства, придавая мезо- или микропористым системам молекулярно-ситовые свойства³⁰⁸⁾.

2.5. Заключение

Проведенный краткий обзор не претендует на полный охват всех методов, которые используются или могут использоваться при исследовании текстурных характеристик ПУМ. Та-

кая задача не ставилась, цели данной главы - анализ наиболее распространенных методов, оценка их современного состояния и тенденций развития.

Непрерывно расширяющееся применение ПУМ, получение новых форм и типов, развитие сырьевой базы неизбежно сопровождается новыми методическими разработками, их развитием и модификацией. Происходит непрерывное обновление традиционных методик, взаимное «просачивание» идей, методов и подходов, используемых в разных разделах науки и техники. Так, например, представления о пористом теле как трехмерном лабиринте из полостей и горл разного размера и формы, необходимости учета их взаимосвязи в значительной степени обусловлено развитием теории пористого тела для решения актуальных задач нефтедобычи (наиболее полное вытеснение кластеров нефти из пористых пород водой), дренажа, технологии приготовления нанесенных пропиточных катализаторов^{16,27}). Введение таких моделей соответственно повлияло на интерпретацию результатов капиллярно-конденсационных и ртутно-порометрических измерений, дало новое понимание детального строения горных пород, грунта, носителей катализаторов, что, в свою очередь, способствовало решению соответствующих исходных научных и технологических задач, т.е. привело к взаимному обогащению и развитию.

Наиболее надежные методы измерения удельной поверхности и микропористости на данном этапе попрежнему базируются на адсорбции газов и паров, все чаще используемой в сочетании с современными структурными методами. При исследовании мезо- и макротекстуры наиболее распространенными остаются традиционные методы, основанные на электронной микроскопии (ЭМ), капиллярно-конденсационных (КК) и ртутно-порометрических (РП) исследованиях. При этом метод ЭМ дает общие представления о морфологии, характерных размерах и взаимном расположении текстурных составляющих (особенно в варианте растровой микроскопии), а методы КК и РП используются для получения количественной информации о распределении объема пористого пространства по характерным размерам. Появление новых подходов в интерпретации РП, КК и ЭМ, учитывающих взаимосвязь элементов текстуры, размеры решетки, пороговые эффекты и т.д. и базирующихся на

математическом моделировании соответствующих структур и процессов на молекулярном уровне, дают основания полагать, что эти методы могут надолго сохранить свое лидирующее положение. При этом следует надеяться, что разрабатываемые программы математического моделирования с более обоснованным представлением реальной текстуры в недалеком будущем достигнут уровня, обеспечивающего их широкое использование в рутинных исследованиях.

Возвращаясь к ситуации в адсорбционных измерениях удельной поверхности, следует отметить продолжающееся распространение и развитие сравнительного метода и его вариантов. Его использование - реальная база устранения недостатков метода БЭТ, более надежного исследования систем со сложной химией и геометрией поверхности, включая микропористые системы. Примечательно и наблюдаемое в последние десятилетия развитие ТОЗМ и вариантов этой теории, обеспечивающих не только выделение двух типов микропор с различными механизмами заполнения (ультрамикропор по Дубинину³⁹⁻⁴²) или первичных микропор по Сингу^{30,220}) и супермикропор или вторичных микропор с кооперативным механизмом заполнения), но и расчеты дифференциального распределения микропор^{9,131}).

Представляются актуальными и требующими дальнейшего развития адсорбционные методы измерения активной поверхности. Наконец, большие надежды дают разработки молекулярных механизмов адсорбции, основанные на теории функционала плотности, методах Монте Карло и молекулярной динамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Структурная химия углерода и углей, под редакцией Касаткина В.И. -М.: Наука. -1969.
2. Химические и физические свойства углерода, под ред. Уокера. -М.: Мир. -1969.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно-упорядоченных систем. -М.: Мир. -1982. -с.592.
4. Physics of finely divided matter. -Berlin: Springer. -1985.

5. Smith D.M., Davis P.I. in Characteristics of Porous Solids II. -Amsterdam: Elsevier. -1991. -p.301.
6. Ewing P., Davis P.I., Majors P.D., Drobny G.P. -ibid. -p.709.
7. Brun M., Lablemand A., Quinson I.F., Eurond C. Thermochemica Acta. -1979. -v.21. -p.59.
8. Quinson I.F., Astier M., Brun M. Applied Catalysis. -1987. -v.30. -p.123.
9. Stoeckli H.F., Rebstein P., Balleni. Carbon. -1990. -v.28. -p.907.
10. Spencer D.N.T. in Porous Carbon Solids. -London-N.-Y.: Acad. Press. -1967. -p.311.
11. Кивлис С.С. Плотномеры. -М.: Энергоиздат. -1980.
12. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. -М.: Химия. -1974. -с.378.
13. Van Krevelen D.W., Chermil H.A.G. Fuel. -1954. -v.33. -p.79.
14. Внуков С.П., Поляков Н.С., Дубинин М.М. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1986. -N2. -с.267.
15. Заграфская Р.В., Карнаухов А.П., Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ. -1975. -т.16. -с.1583.
16. Фенелонов В.Б. Физико-химические основы формирования текстуры высокодисперсных и пористых тел. Дисс.... д-ра хим.наук. -Новосибирск. -1987. -с.444.
17. Zwietering P., van Krevelen D.W. Fuel. -1954. -v.33. -p.331.
18. Maggs F.A.P., Schwabe P.H., Williams I.H. Nature. -London. -1960. -v.186. -p.956.
19. Ван дер Плас Т. в сб. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. -М.: Мир. -1973. -с.436.
20. Maggs F.A.P. Nature. -London. -1952. -v.169. -p.793; -1953. -v.6. -p.513., Research. -London. -1953. -v.6. -p.135.
21. Плаченков Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. -Л.: Химия. -1988.
22. Карнаухов А.П. Исследование геометрической структуры и сорбционных свойств дисперсных и пористых тел. Дисс... д-ра хим.наук. -Новосибирск. - 972. -с.325.
23. Сарахов А.И. Журн.физ.химии. -1963. -т.37. -с.242.
24. Унифицированные методики. Мат. координатного центра стран СЭВ. -вып.10. -Новосибирск: Институт катализа. -1979. -с.54.
25. Carr R.L. -Chem.Eng. -1965. -v.1. -p.18.
26. Buczek K., Geldart D. -Powder Technol. -1986. -v.45. -p.173
27. Dullien F.A.L. Porous media fluid transport and porous structure. -N.Y.-London: Acad.Press. -1979. -396 p.
28. Haughey D.P., Beveridge N. -Canad.J.Chem.Eng. -1969. -v.47. -p.130.
29. Yanika M., Dullien F.A.L., Elrick D.E. -J.Coll.Inter.Sci. - 1986. -v.112. -p.24.
30. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир. -1984. -с.306.
31. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. -М.: АН СССР. -1953. -с.164.
32. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. -М.: АН СССР. -1958. -с.645.
33. Characterization of porous solids. -Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.645.
34. Characterization of porous solids II. -Amsterdam: Elsevier. -1991. -p.782.
35. Allen I. Particle size measurement. -London: Chart Hill. -1981. -p.590.
36. IUPAC manual of Symbols and Terminology. -Pure Appl.Chem. -1972. -v.31. -p.578.
37. Адсорбция и пористость. -М.: Наука. -1976. -с.358.
38. Pure Appl.Chem. -1989. -v.61. -p.1829.
39. Дубинин М.М. в сб. Основные проблемы теории физической адсорбции. -М.: Наука. -1970. -с.251.
40. Дубинин М.М. Адсорбция и микропористость. -М.: Наука. -1976. -с.105.
41. Андреева Г.А., Поляков Н.С., Дубинин М.М., Николаев К.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1981. -N10. -с.2193.
42. Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1981. -N1. -с.9.
43. Варпетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1987. -N4. -с.730.
44. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. J.Amer.chem.Soc. -1938. -v.60. -p.309.
45. Брунауэр С. Адсорбция газов и паров. -М.: ИЛ. -1948. -с.783.
46. Брунауэр С., Коупленд Л., Кантро Д. в сб. Межфазовая граница газ-твердое тело. -М.: Мир. -1970. -с.77.
47. Brunauer S., Skalny J., Bodor E.E. J.Collord Interf.Sci.

- 1969. -v.30. -p.546.
48. Anderson R.V. J.Amer.Chem.Soc. -1946. -v.68. -p.686.
 49. Аранович Г.Л. ж.физ.химии. -1988. -т.62. -с.3000.
 50. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. -М.: МГУ. -1983. -с.344.
 51. Zagrafskaya R.V., Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B. React.Kinet.Catal.Letter. -1981. -v.16. -p.223.
 52. McClellan A.L., Harnsberger H.F. J.Colloid.Interface Sci. -1967. -v.23. -p.577.
 53. Deitz V.R., Turner N.H. Proceeding Inter.Symp.Surface Area Determination. -1969. eds. Everett D.H., Ottewill R.U London: Butterworth. -1970. -p.43.
 54. Roberts R.A. -ibid. -p.51.
 55. Robens E., Sandstade G., Walterg G. -Vac.Microbalance Tech. -1971. -v.8. -p.111.
 56. Davis B.W., Vavsonik R.G. J. Colloid Interf.Sci. -1971. -v.37. -p.870.
 57. Ross S., Olivier J.P. On Physical adsorption. -N.-Y.-Intersc. Publ. -1964. -p.401.
 58. Городецкий В.В., Собянин В.А., Булгаков Н.Н., Фенелонов В.Б. в сб. Адсорбенты, их получение, свойства и применение. -Л.: Наука. -1978. -с.86.
 59. Тот Л.Ф. Расположения на плоскости и в пространстве. -М.: Физматгиз. -1958. -с.363.
 60. Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1991. -N1. -с.9.
 61. Дубинин М.М. Пористая структура и адсорбционные свойства активных углей. -М.: ВАНЗ. -1965. -с.72.
 62. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радужкевич Л.В. ж.физ.химии. -1947. -т.21. -с.1351.
 63. Дубинин М.М., Астахов В.А. Изв. АН СССР, сер.хим. -1971. -с.5.
 64. Bering V.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V. J.Colloid.Interface Sci. -1966. -v.21. -p.379.
 65. Pierce C., Willey J.W., Smith R.N. J.Phys.Chem. -1949. -v.53. -p.669.
 66. Carrott P.J.M., Sing K.S.W. in [33]. -p.77.
 67. Carrott P.J.M., Roberts R.A., Sing K.S.W. -ibid. -p.89.
 68. Culver R.U., Heath N.S. Trans. Faraday Soc. -1976. -v.51. -p.1569.
 69. Carrott P.J.M., Roberts R.A., Sing K.S.W. Chem.Ind. -1987. -p.855.
 70. Mullerr U., Unger K.K. -in [33]. -p.101.
 71. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. школа. -1986. -с.360.
 72. Carrott P.J.M., Kenny M.B., Roberts R.A., Sing K.S.W. -in [34]. -p.685.
 73. Carrott P.J.M., Freeman J.J. Carbon. -1991. -v.29. -p.499.
 74. Маленков Г.Г., Меркуленко Н.Н. Труды 7 конференции по теорети. вопросам адсорбции. -М.: Наука. -1990. -с.117.
 75. Варпацян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1988. -N9. -с.1961.
 76. Гуревич Л. ж.русск.физ.-хим. об-ва. -1915. -т.47. -с.805.
 77. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu. -Russ Appl.Chem. -1989. -v.61. -p.1913.
 78. Заграфская Р.В., Карнаухова А.П., Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ. -1976. -т.17. -с.739; -1979. -т.20. -с.465.
 79. Shull C.G. J.Amer.Chem.Soc. -1948. -v.70. -p.1405.
 80. Киселев А.В. в сб. Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых материалов. -М.: АН СССР. -1953. -с.86.
 81. Киселев А.В. Вестн. МГУ, сер.хим. -1949. -N11. -с.111.
 82. Киселев А.В. ж.физ.химии. -1949. -т.23. -с.452.
 83. Kiselev A.V. in 2 Inter. Congress Surface activity. -London: Butterworths. -1957. -v.2. -p.179.
 84. Kiselev A.V. in The structure and properties of Porous Materiels. -London: Butterworth. -1958. -p.195.
 85. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. ж.физ.химии. -1949. -т.23. -с.1129; Изв. АН СССР, сер.хим. -1954. -с.217.
 86. Lippens B.C., Linsen B.G., de Boer J.H. J.Catalys. -1964. -v.3. -p.32.
 87. Lippens B.C., de Boer J.H. J.Catal. -1964. -v.4. -p.319.
 88. Michail R.Sh., Brunauer S., Bodor E.E. J.Colloid Interf.Sci. -1968. -v.26. -p.45.
 89. Sing K.S.W. in Surface Area determination. -London: Butterworths. -1969. -p.25.

90. Pierce C. J. *Phys.Chem.* -1959. -v.63. -p.1076; -1968. -v.72. -p.3673.
91. Kadlec O. *Collect.Czech.Chem.Com.* -1971. -v.36. -p.2415.
92. Дубинин М.М., Изотова Т.И., Кадлец О. и др. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1975. -N6. -с.1232.
93. Gregg S.J. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* -1975. -N16. -p.699.
94. Brown C.E., Hall P.G. *Trans. Faraday Soc.* -1971. -v.67. -p.3558.
95. Кренстон Р., Инкли Ф.-в сб. *Катализ. Труды I Международного конгресса.* -М.: ИЛ. -1960. -с.167.
96. De Boer J.H., Linsen B.G., Osinga Th.J. *J.Catal.* -1965. -v.4. -p.643.
97. Rodriguez-Reinoso F., Martin-Martinez J.M., Prado-Burguete C., Mc Enaney B. *J.Phys.Chem.* -1987. -v.91. -p.515.
98. Гаврилов В.Ю., Фенелонов Б.В., Жейвот В.И. и др. *Кинет. и кат.* -1987. -т.28. -с.959.
99. Волошук А.М., Дубинин М.М., Московская Т.А. и др. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1988. -N2. -с.277.
100. Wheeler A. *Catalysis.* -N.-Y.: Reinhold. -1955. -v.11. -p.118. *Сб. Катализ. Вопросы теории и методы исследования.* -М.: ИЛ. -1955. -с.479.
101. Карнаузов А.П., Киселев А.В., Храпова Е.В. *ДАН СССР.* -1954. -т.94. -с.915.
102. Gobet J., Kovats E. *Adsorb. Sci and Technol.* -1984. -v.1. -p.285.
103. Hanna K.M., Older J., Brunauer S. et al. *J.Colloid Interf. Sci.* -1973. -v.45. -p.27.
104. Lecloux A.J., Picard J. *J.Colloid,Interf.Sci.* -1979. -v.70. -p.265.
105. Partuko S., Rouquerol F., Rouquerol J. *J.Colloid,Interf. Sci.* -1979. -v.68. -p.21.
106. Harkins W.D., Jura G.H. *J.Amer.Chem.Soc.* -1944. -v.66. -p.1362.
107. Сарахов А.И., Дубинин М.М., Березкина Ю.Ф. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1963. -N7. -с.1165.
108. Гаврилов В.Ю., Заграфская Р.В., Карнаузов А.П., Фенелонов В.Б. *Кинет. и кат.* -1981. -т.22. -с.452.
109. Березин Г.И. *Теплоемкость и состояние*

- адсорбированного вещества. Дисс.... докт. хим. наук.* -М.: МГУ. -1975.
110. Beresin G.I., Kiselev A.V., Koslov A.A. *J.Colloid,Interf.Sci.* -1973. -v.45. -p.190.
111. Gregg S.J., Langford J.F. *Trans. Faraday Soc.* -1969. -v.65. -p.1394.
112. Parfitt G.D., Sing K.S.W., Urwin D.J. *J.Colloid Interf.Sci.* -1975. -v.53. -p.187.
113. Дубинин М.М., Катаева Л.И., Поляков Н.С. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1987. -N11. -с.2410.
114. Дубинин М.М., Радужкевич Л.В. *ДАН СССР.* -1947. -т.55. -с.331.
115. Huber U., Stoeckli H.F., Houreit I. *Ph. I.Colloid,Interf.Sci.* -1978. -v.67. -p.195.
116. Stoeckli H.F. -*ibid.* -1977. -v.59. -p.184.
117. Rand B. -*ibid.* -1976. -v.56. -p.337.
118. Marsh H., Wynne-Jones W.F.K. *Carbon.* -1964. -v.1. -p.281.
119. McEnaney B., Mays T.I. in [34]. -p.477,490.
120. McEnaney B. *Carbon.* -1987. -v.25. -p.69.
121. Dubinin M.M., Polyakov N.S., Kataeva L.I. -*ibid.* -1991. -v.29. -p.481.
122. Дубинин М.М., Поляков Н.С. и др. *Изв. АН СССР, сер. хим.* -1985. -т.9. -с.1943; -1986. N4.-с.719, 2410.
123. Dubinin M.M. *Pure Appl.Chem.* -1989. -v.61. -p.1841.
124. Дегтярев М.В., Дубинин М.М., Николаев К.М., Поляков Н.С., *Изв. АН СССР, сер. хим.* -1989. N7. -с.1463.
125. Дубинин М.М., Катаева Л.И., Поляков Н.С., Суворкин В.Ф. *Изв. АН СССР, сер. хим.* -1987. N7. -с.1841.
126. Дубинин М.М., Катаева Л.И., Поляков Н.С. *Изв. АН СССР, сер. хим.* -1987, N10. -с.2199.
127. Дубинин М.М. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1991. N1. -с.9.
128. Астахов В.А., Дубинин М.М., Романков П.Г. *Теор. основы хим. техн.* -1969. -т.3. -с.292.
129. Кадлец О. в сборнике *Адсорбция и пористость.* -М.: Наука. -1976. -с.241.
130. Дубинин М.М., Поляков Н.С., Устинов Е.А. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1985. -N12. -2680.
131. Dubinin M.M., Stoeckli U.F. *J.Colloid Interf.Sci.* -1980. -v.75. -p.34-50.

132. Плавник Г.М., Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1968. -N4. -с.628.
133. Dubinin M.M. Carbon. -1985. -v.23. -p.593.
134. Stoeckly H.F., Kroebenbuhl F. -ibid. -1981. -v.19. -p.353.
135. Stoeckli H.F., Ballerini L., de Bernardini S. -ibid. -1989. -v.27. -p.501.
136. Stoeckli H.F. Carbon. -1990. -v.28. -N1. -p.1.
137. Iaroniec M., Madley R. Physical adsorption on Heterogeneous Solids. -Amsterdam: Elsevier. -1988.
138. Дубинин М.М., Ефремов С.И., Катаева Л.И. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1985. -N2. -с.255.
139. Каганер М.Г. ж.физ.химии. -1959. -т.33. -с.2202.
140. Gottwald В.А. in Surface area determination. -London: Butterworths. -1970. -v.59.
141. Оккель Л.Г., Фенелонов В.Б., Романников В.Н., Соловьева Л.П. Кинетика и катализ. -1992. -т.33. -с.176.
142. Armstrong R.A., Hobson J.P. J.Phys.Chem. -1963. -v.67. -p.2000.
143. Marsh H. Fuel. -1965. -p.253; Carbon. -1964. -v.1. -p.263.
144. Griffith M., Hirst W. Proc.Conf. Ultrafine Structure of coal and cokes. -1943. -p.80.
145. Gan H., Nandi S.P., Walker P.L. Fuel. -1978. -v.51. -p.272.
146. Hg S.H., Fung D.P.C., Kim S.D. -ibid. -1988. -v.67. -p.700.
147. Ramsey I.W. Fuel. -1965. -v.44. -p.277.
148. Walker P.L., Austin L.G., Nandi S.P. in Chemistry and physics of carbon. -1966. -v.2. -p.257.
149. Walker P.L., Kini K.A. -ibid. -1965. -v.44. -p.453.
150. Reucroft P.J., Patel H. -ibid. -1986. -v.65. -p.816.
151. Walker P.L., Shyam K., Verma S.K., Rivera-Utrilla J. -ibid. -1988. -v.67. -p.719.
152. Rivera-Utrilla J., Ferrer-Garcia M.A. Carbon. -1987. -v.25. -p.645.
153. Hitterpain M., Oberlin A. -ibid. -1990. -v.28. -p.109.
154. Cariaso O.C., Walker P.L. -ibid. -1975. -v.13. -p.233.
155. Anderson P.B., Bayer I., Hofer L.J.E. Fuel. -1965. -v.44. -p.443.
156. Marsh H., Siemieniewska T. -ibid. -1965. -v.44. -355.
157. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. -М.: Мир. -1967. -с.328.

158. Corrido I., Linares-Solano A., Martin-Martinez I.M. et. al. Langmuir. -1987. -v.3. -p.76.
159. Rodovic L., Walker Ph.L., Jenkins R.G. Fuel. -1983. -v.62. -p.849.
160. Guirin H., Siemieniewska T., Grillet Y. Carbon. -1970. -v.8. -p.727; -1971. -v.9. -p.657.
161. Solinas-Martinez de Lecco, Linares-Solano A., Rodrigues-Reinoso R. in [33]. -p.173.
162. Marsh H., Crowford D., O'Grody T.M. Carbon. -1982. -v.20. -p.419.
163. Siemieniewska T., Tomkov K., Koczmareczyk I. in [34]. -p.357.
164. Kraehenbuehl F., Stoeckli H.F. Carbon. -1986. -v.24. -p.483.
165. Исирикян А.А., Киселев А.В. ж.физ.химии, -1961. -т.65. -с.601.
166. Puri B.P., Kaisha B.C., Yasho Vordan, Mahajan O.P. Carbon. -1973. -v.11. -p.329.
167. Morimoto Tetsuo, Miura Kazuhisa. Langmuir. -1985. -v.1. -p.658.
168. Robert L., Brusset H. Fuel. -1965. -v.44. -p.309.
169. Walker Ph.L., Janov I. J.Colloid.Interf.Sci. -1968. -v.28. -p.499.
170. Киселев А.В., Ковалева Н.В. Изв. АН СССР, сер.хим. -1959. -с.955.
171. Дубинин М.М., Серпинский В.В. ДАН СССР. -1981. -т.258. -с.1151; -1954. -т.99. -с.1033.
172. Варпетян Р.Ш., Волощук А.В. в сб. Труды VII конференции по теоретическим вопросам адсорбции. -М.: Наука. -1990. -с.31.
173. Mahle I.I., Friday D.R. Carbon. -1989. -v.27. -p.835.
174. Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.L. J.Phys.Chem. -1963. -v.67. -p.2030.
175. Nippo E.I., Mardic N., Nyjazic A. Carbon. -1989. -v.27. -p.689.
176. Walker Ph.L., Taylor R.L., Ranish J.M. -ibid. -1991. -v.29. -p.411.
177. Phillips R., Vastola E.J., Walker P.L. -ibid. -1970. -v.8. -p.205.
178. Thomas J.M. -ibid. -1970. -v.8. -p.413.

179. Ismail I.M.K. -ibid. -1987. -v.25. -p.653.
180. Ismail I.M.K., Walker Ph.L. Fuel. -1989. -v.68. -p.1456.
181. Rand B., Robinson R. Carbon. -1977. -v.15. -p.257.
182. Rodovic I.R., Walker Ph.L., Jenkins R.G. Fuel. -1983. -v.62. -p.849.
183. Carston P., Mc Enaney B. -ibid. -1985. -v.64. -p.1447.
184. Miura K., Hashimoto K., Silveston P.L. -ibid. -1989. -v.68. -p.1461.
185. Thamy A., Duvelx P. J.Chim.Phys. -1969. -v.66. -p.1966.
186. Crahan D. J.Phys.Chem. -1957. -v.61. -p.1310.
187. Griffiths D.W., Thomas W.J., Walker Ph.L. Carbon. -1964. -v.2. -p.515.
188. Kinoshita K., Bett J.A.S. -ibid. -1973. -v.11. -p.403.
189. Matos M.A.A., Pereira F.J.M.A., Ventur I.M.P. Fuel. -1992. -v.70. -p.38.
190. Kaneko K., Suzuki T., Fujiwara Y., Nishikawa K. in [34]. -p.389.
191. Канеко К., Suzuki T., Nishikawa K. J.Colloid. Interface Sci. -1989. -v.127. -p.298.
192. Авгуль Н.Н., Джигит О.М., Киселев А.В., Щербакова К.Д. ДАН СССР. -1953. -т.92. -с.105; -1955. -т.101. -с.285.
193. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М. Труды VII конференции по теоретическим вопросам адсорбции. -М.: Наука. -1990. -с.31.
194. Young G.J., Chessick J.J., Healey F.H., Zettlemoter A.C. J.Phys.Chem. -1954. -v.58. -p.313.
195. Healey F.H., Yu Yung-Fang., Chessick. -ibid. -1955. -v.59. -p.399.
196. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М., Калашников С.М. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1981. -N1. -с.44-48.
197. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1984. N7. -с.1447.
198. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М., Бабкин О.Э. Изв. АН СССР, сер.хим. -1986. -с.1941.
199. Маленков Г.Г., Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1984. -с.1217.
200. Вартапетян Р.Ш., Волощук А.М., Дубинин М.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1987. N5. -с.972.

201. Дубинин М.М., Николаев К.М., Петухова Г.А., Поляков Н.С. Изв. АН СССР, сер.хим. -1991. N1. -с.31; -с.35.
202. Zettlemayer A.C., Narayan K.S. Chemistry and Physics of carbon. -1966. -v.2. -p.98.
203. Hill A., Marsh H. Carbon. -1968. -v.6. -p.31.
204. Кагановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ.-Киев: Наукова думка. -1977.
205. Kipling I.I. Adsorption from Solution of non-electrolytes. -London: Acad.Press. -1965.
206. Kipling I.I. in Porous carbon solids (ed. R.L.Bond). -London: Acad.Press. -1967. -p.65.
207. Franklin R.E. Trans.Faraday Soc. -1949. -v.45. -p.274,668.
208. Дерягин Б.В. ДАН СССР. -1946. -т.53. -с.623.
209. British Standard В 34359. -1973. part III.
210. Dubinin M.M., Zaverina E.D. Acta phys. chem. USSR. -1936. -v.4. -p.647.
211. Giles C.H., Mc Ewan T.H., Takhwa S.N., Smith L.D. J.Chem.Soc. -1960. -p.3973.
212. Juhola A.I. Carbon. -1966. -v.2. -p.48.
213. Цеттлемейер П.Б. Нарайян К. в сб. Межфазовая граница газ-твердое тело. -М.: Мир. -1970. -с.129.
214. Walker Ph.L., Austin L.G., Nandi S.P. in Chemistry and Physics of Carbon. -1966. -v.2. -p.257
215. Ainscough A.N., Dollimore D., Heal G.P. Carbon. -1973. -v.11. -p.189.
216. Lamond T.G., Metcalfe I.E.III, Walker Ph.L. -ibid. -1965. -v.3. -p.59.
217. Dacey I.R., Thomas D.G. Trans Faraday Soc. -1954. -v.50. -p.740.
218. Дубинин М.М., Кадлец О., Ботлик И., Заверина Е.Д. и др. ДАН СССР, -1964. -т.157. -с.656.
219. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Каверов А.Т., Казртошкин В.И. Изв. АН СССР, сер.хим. -1961. -с.29.
220. Carrott P.I.M., Sing K.S.W. in [34]. -p.77.
221. Carrott P.I.M., Roberts R.A., Sing K.S.W. -ibid. -p.89.
222. Atkinson D., Carrott P.I.M., Grillet Y., Rouquerol I., Sing K.S.W. in Fundamental of adsorption. -N.Y.: Eng.Found. -1987. -p.89.



223. Everett D.H., Powl I.C. *J.Chem.Soc.Faraday Trans.1.* -1976. -v.72. -p.619.
224. Horvatch G., Kawazoe K. *J.Chem.Eng.Japan.* -1983. -v.16. №6. -p.470.
225. Nicholson D. in *Characteristics of Porous Solids II.* - Amsterdam. -1991. -p.11.
226. Everett D.H. - in the *Solid-gase Interface.* -N.Y.: Marcell Dekker Inc. -1967. -p.1055.
227. Хэлси Д. в сб. *Катализ. Вопросы теории и методы исследования* -М.: ИЛ. -1955. -с.278.
228. Barrett E.P., Joyner L.G., Halenda P.H. *J.Amer.Chem.Soc.* - 1951. -v.73. -p.373.
229. Dollimore D., Heal G.R. *J.Appl.Chem.* -1964. -v.14. -p.109; *J.Colloid Interf. Sci.* -1970. -v.33. -p.508; -1973. -v.42. -p.233.
230. Pierce C. *J.Phys.Chem.* -1953. -v.57. -p.149.
231. Orr C., Dalla Valle I.M., *Fine Particle Measurment.* -p.271. MacMillan. -N.-Y. -1959.
232. Roberts B.F. *J.Colloid Interf. Sci.* -1967. -v.23. -p.266.
233. Brunauer S., Mikhail R.Sh., Bodor E.E. -*ibid.* -1967. -v.24. -p.451.
234. Аристов Б.Г., Карнаухов А.П., Киселев А.В. *ж.физ.химии.* -1962. -т.36. -с.1159.
235. Дубинин М.М., Жуковская Е.Г. и др. -1956. -т.30. -с.1652,1840.
236. Дубинин М.М., Катаева Л.И. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1977. №3. -с.510,516.
237. Дубинин М.М. в сб. *Современная теория капиллярности.* -Л.: Химия. -1980. -с.101.
238. Broekhoff I.C., de Boer I.H. *J.Catal.* -1967. -v.9. -p.8,15; -1968. -v.10. -p.753,368,377,391.
239. Girgis B.C. *Colloid Polymer Sci.* -1978. -v.256. -p.563; -1979. -v.113. -p.1111.
240. Schluchowitski A.A. *Kolloid Z.* -1934. -v.66. -p.139.
241. Derjaguin B.V. *Acta physicochim.* -USSR. -1939. -v.10. -p.25,153; -1940. -v.12. -p.181.
242. Дерягин Б.В. *ДАН СССР.* -1957. -т.113. -с.842.
243. Nagymassy I., Brunauer S. *J.Colloid Interf. Sci.* -1970. -v.33. -p.317.
244. Navard D.C., Wilson R. -*ibid.* -1976. -v.57. -p.276.
245. Bonnetain L., Ginoux I.L., Cabedo M. in [33]. -p.223.
246. Efremov D.K., Fenelonov V.B. in *Characterization of Porous Solids II.* -Amsterdam: Elsevier. -1991. -p.115.
247. Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю. *Кинетика и катализ.* -1983. -т.24. -с.422; -1984. -т.25. -с.1420.
248. De Wit L.A., Shoultens I.I.F. *J.Catal.* -1975. -v.36. -p.23,30,36.
249. Pundsack F.L. *J.Phys.Chem.* -1961. -v.65. -p.30.
250. Ihm S.K., Ruckenstein E. *J.Colloid Interf.Sci.* -1977. -v.61. -p.146.
251. Barrer R.M., Lee I.A. *Surface Science.* -1968. -v.12. -p.341,354.
252. Брек Д. *Цеолитовые молекулярные сита.* -М.: Мир. -1976.
253. Wall G.C., Brown P.I.C. *J.Colloid Interf. Sci.* -1981. -v. 82. -p. 141.
254. Zhdanov V.P., Fenelonov V.B., Efremov D.K. -*ibid.* -1987. -v.120. -p.218.
255. Chatzis I., Dullien F.A.L. *Int.Chem.Eng.* -1985. -v.25. -p.47.
256. Yanuke M., Dullien F.A.L., Ehrich D.E. *J.Colloid.Interf.Sci.* -1986. -v.10. -p.24.
257. Parlar M., Yortsos Y.C. -*ibid.* -1989.
258. Efremov D.K., Fenelonov V.B. *React.Kinet.Letter.* -1994. -v52. -p.413.
259. Efremov D.K., Fenelonov V.B. -*Pure and Appl.Chem.* -1993. -v.65. -p.2209.
260. Ефремов Д.К., Фенелонов В.Б. *Кинетика и катализ.* -1993. -т.34. -с.625.
261. Schechter R.S., Wade W.H., Wingrave I.A. *J.Colloid Interf.Sci.* -1977. -v.59. -p.7.
262. Haynes I.M., McCaffery F.G. -*ibid.* -1977. -v.59. -p.24.
263. Woon Sun Ahn. *J.Colloid Interf.Sci.* -1972. -v.38. -p.605.
264. Sushumna I., Ruckenstein E. *J.Catal.* -1988. -v.109. -p.433.
265. Салтыков С.А. *Стереометрическая металлография.* -М.: Металлургия. -1976. -с.271.
266. *Quantitative Microscopy* (ed. R.T.Dehoff, F.N.Rhines). McGraw-Hill Book Co. -N.-Y. -1968. -с.422.
267. Лукьянович В.М. *Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях.* -М.: АН СССР. -1960.

268. Everett D.H. in Characterization of Porous Solids. .
-Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.1.
269. Enustun B.V., Enuysal M. Middle East Tech. Univ. J.Pure Appl.Sci. -1970. -v.3. -p.81.
270. Mason G. J.Colloid Interf. Sci. -1971. -v.35. -p.279.
271. Mason G., Mellor D.W. in Characterization of Porous Solids II. -Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.41.
272. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. -М.: Мир. -1986. -с.376.
273. Evans R., Marconi M.B., Tarazona P. J.Chem.Phys. -1986. -v.84. -p.2378.
274. Tan Z., Gubbins K.E. in [34]. -p.21.
275. Computer modelling of fluid polymers and solids. -ed.Catlov C.R.A., Parker S.C., Allen M.P. -Amsterdam: Kluwed Acad.Press. -1990.
276. Peterson B.K., Gubbins K.E., Heffelfinger G.S. et. al. J.Chem.Phys. -1988. -v.88. -p.6487.
277. Seaton N.A., Walton I.P.R.B., Quirke N. Carbon. -1989. -v.27. -p.853.
278. Riffer H.L., Drake L.C. Ind.Eng.Chem.Anal. ed. -1945. -v.17. -p.782.
279. Drake L.C. Ind.Eng.Chem. -1949. -v.41. -p.780.
280. Washburn E.W. Phys.Rev. -1921. -v.17. -p.273.
281. Scholten I.I.F. in Porous carbon Solids. -N.-Y.: Acad.Press. -1967. -p.225.
282. Rootare H.M. Advanced experimental techniques in powder metallurgy. -London: Plenum Press. -1970. -p.225
283. Tsakiroglou C.D., Payatakes A.C. in [34]. -p.169
284. Brown S.M., Lard E.W. Powder Technol. -1974. -v.9. -p.187.
285. Liabastre A.R., Orr C. J.Colloid Interf.Sci. -1978. -v.64. -p.1.
286. Dickinson I.M., Share I.W. Carbon. -1968. -v.6. -p.937.
287. Juhola A.I., Wiing O. J.Amer.Chem.Soc. -1949. -v.71. -p.2078.
288. Hewitt G.F. in Porous Carbon Solids. -London-N.-Y.: Acad. Press. -1967. -p.203.
289. Jackson R., Sharpe P.S. -ibid. -p.273.
290. Lang F.M., Magnier P. -ibid. -p.251.
291. Eyraud C., Quinson I.F., Brun M. in [33]. -p.295;307
292. Galleqos D.p., Smith D.M., Brinker C.I. J.Colloid Interf. Sci. -1988. -v.124. -p.186.
293. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Школьников Е.И. Электрохимия. -1980. -т.16. -с.1620; ДАН СССР. -1977. -т.234. -с.125.
294. Фенелонов В.В. в сб. Стандартизация методов, приборов и установок контроля качества промышленных катализаторов. -Новосибирск. -1991. -с.88.
295. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. -М.: АН СССР. -1960. -с.320.
296. Хови А. Методы исследования катализаторов. -М.: Мир. -1983. -с.98.
297. Hennig G.R. in Chemistry and Physics of carbon. -1966. -v.2. -p.1.
298. Millward G.R., Jefferson D.R. -ibid. -1987. -v.14. -p.1.
299. Yang R.I. -ibid. -1984. -v.19. -p.163.
300. Holt D.B., Muir M., Grant P., Boswarve I.M. Quantitative Scanning Electron Microscopy. -London: Acad. Press. -1974.
301. Guinier A., Fournet. Small. Angle Scattering of X-Ray. -N.-Y.: Willey. -1955.
302. Foigin L.A., Svergun D.I. Structure analysis by small-angle x-ray and Neutron scattering. -N.-Y.: Plenum Press. -1987.
303. Ramsay I.D.F. in [33]. -p.23.
304. Renoupres A., Avom J. in [33]. -p.49.
305. Райт Х.К. в сб. Методы исследования катализаторов. - М.: Мир. -1983. -с.180.
306. Овсянникова И.А., Гольденберг Г.И., Фенелонов В.Б., Гаврилов В.Ю. Изв. СО АН СССР, сер.хим. -1986. -в.3. -с.3.
307. Wyllie M.R.J., Gregory A.Q. Ind. and End. Chem. -1955. -v.7. -p.1379.
308. Schmitt J.L. Carbon. -1991. -v.29. -p.743.

ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРЫ ПУМ ПРИ ПИРОЛИЗЕ И АКТИВАЦИИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В этой главе рассмотрены основные физико-химические механизмы формирования текстуры ПУМ (катализаторов, адсорбентов, носителей и др.), получаемых из углеродсодержащих материалов, твердых в исходном состоянии. Ассортимент таких материалов весьма широк, т.к. в принципе ПУМ могут быть получены из различных каменных и бурых углей, торфов, древесины и ее отходов (включая кору, лигнин и др.), коксов и пеков - продуктов нефте- и коксохимии, разнообразных углеродсодержащих отходов промышленного или сельскохозяйственного производства, полимеров и т.д. и т.п.¹⁻¹⁰). Среди экзотических видов сырья можно назвать пекарские дрожжи¹¹), полиэтилен¹²), споропеллины (оболочка спор и пылицы)¹³).

Типовая схема получения ПУМ, используемых в качестве адсорбентов и катализаторов, включает стадии подготовки сырья (его сепарации, дробления, сушки и др.), коксования (термообработка обычно без доступа окислителя при 823-773 К - стадия получения полукокса, и при 773-1173 К - получение кокса), активации (термообработка в присутствии окислителя при 973-1273 К), далее иногда проводится графитизация при 3000-3273 К^{5,9}). Кроме того, часто используются методы «химической активации», основанные на введении в исходный материал неорганических катализаторов (ZnCl₂, карбоната калия, H₃PO₄ и др.) с карбонизацией в инертной среде или в присутствии газообразного окислителя.

Для получения формованных ПУМ (гранулы, блоки и др. изделия) полукокс или кокс смешивается со связующим (каменноугольный или нефтяной пек, смола, различные полимеры или отходы производства с достаточно низкой температурой размягчения) с последующей формовкой, сушкой и соответствующей термообработкой. Начнем со стадии пиролиза.

3.1. Стадия коксования (пиролиза)

На этой стадии происходит существенное возрастание доли углерода, поэтому ее часто называют карбонизацией. Основная цель этой стадии - обеспечение максимального выхода кокса (полукокса) с заданными физико-химическими свойствами (состав, структура и текстура, механические характеристики и т.д.).

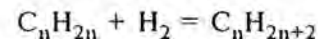
В свою очередь, выход кокса и его свойства определяются составом исходных соединений, условиями их обработки на всех стадиях. При этом химические механизмы трансформаций твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих имеют в достаточной степени общий характер. Поэтому начнем с общего анализа таких превращений, выделяя наиболее важные для изложения материала последующих глав.

3.1.1. Общие механизмы пиролитической конверсии органических соединений в углерод (кокс)

Термической и термокаталитической конверсии углеродсодержащих в углерод посвящена обширная литература (см. например,³⁻²³). Для выявления фундаментальных закономерностей пиролиза начнем с краткого термодинамического анализа^{14,17,18}). Мерой термодинамической устойчивости является свободная энергия образования углеводородов ΔG^0 из элементов (графита и H₂) в стандартном состоянии.

На рис. 19 приведена часть диаграммы Паркса¹⁷) (цит. по^{14,16}), сопоставляющая свободные энергии образования типичных классов углеводородов, отнесенные к 1 г-ат. углерода (в данном случае движущая сила пиролиза растет с ростом ΔG^0).

Из рис. видно, что при низких температурах (T<500-700 К) алканы стабильнее соответствующих олефинов, что позволяет осуществлять гидрогенизацию



в то время как при более высоких температурах предпочтительнее обратная реакция дегидрогенизации. Процессы гидрогенизации ацетиленовых и ароматических углеводородов - экзотермические низкотемпературные реакции¹⁶). При высоких температурах и n>6 становится предпочтительнее дегидрогенизация

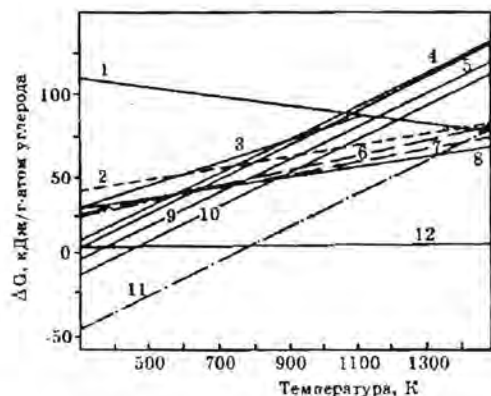


Рис. 19 Свободные энергии образования углеводородов, отнесенные к 1 г-ат. углерода (цит. по¹⁶): 1 - ацетилен, 2 - этилен, 3 - циклопропан, 4 - октан, 5 - гексан, 6 - ксилол, 7 - толуол, 8 - бензол, 9 - пропан, 10 - этан, 11 - метан, 12 - C+H₂.

алканов с образованием аренов, а не олефинов, например:



В реакциях крекинга при низких температурах наиболее стабильны алканы с малой молекулярной массой, с ростом длины цепи их стабильность снижается. При температурах выше 1000-1100 К более стабильны арены, при этом алкилированные арены менее стабильны, что существенно облегчает крекинг их боковых цепей по реакциям типа



(при низких температурах возможны обратные экзотермические реакции алкилирования ароматики).

Стабильность аренов существенно увеличивается с ростом числа ароматических ядер. Это обусловлено дополнительной энергией резонанса, которая равна для бензола 150 кДж/моль, для нафталина 255 кДж/моль, антрацена 349 кДж/моль и фенантрена 381,6 кДж/моль¹⁴.

В таблице 8 приведены средние значения характерных для углеводородных соединений энергий связи (по¹⁸).

Таблица 8. Характерные средние значения энергий связи в углеводородных соединениях по Полингу¹⁸

связь	энергия связи кДж/моль	связь	энергия связи кДж/моль
-C-C-	344	-C-O-	350
-C=C-	615	-O-O-	143
-C≡C-	812	-O-H	463
-C-C-	487	-C-S-	259
-C-H	415	-C-N-	292
-C=O	725	-C-F	441
-C-Si-	290	-C-Cl	328

Из таблицы видно, что связь C-H более стабильна, чем -C-C-, средняя энергия возрастает при переходе к двойным и тройным связям (что объясняет стабильность ацетилена при высоких температурах). Очень прочны связи с кислородом и F, что объясняет высокую стабильность соответствующих соединений, а также практически неизбежные потери части углерода при пиролизе в виде CO, CO₂, CH₄ и др.

В целом в каждой системе при заданной совокупности условий реализуется сразу несколько путей превращений, даже в замкнутых системах пиролиз углеводородов не может приводить к распаду только на твердый углерод и водород. Условия, близкие равновесным, могут выполняться только при высокотемпературном газовом пиролизе или в присутствии высокоселективных катализаторов^{14,16}.

Подобный термодинамический анализ позволяет выделить основные тенденции развития механизмов пиролиза углеводородов¹⁴:

Первая тенденция: неароматические углеводороды стремятся трансформироваться в молекулы меньших размеров (реакции крекинга и дегидрогенизации);

Вторая тенденция: Углеводородные цепи с n>6 стремятся циклизироваться в ароматику; ароматика с побочными цепями также подвергается крекингу и циклизации;

Третья тенденция: Арены стремятся сконденсироваться в более стабильные полиядерные арены.

Далее Фитцер с соавт.¹⁴⁾ отмечают, что эти три принципиальных направления характерны для всех процессов пиролиза, приводящих к образованию углерода. Реакции первого типа, сопровождаемые расщеплением молекул, могут быть названы «реакциями деградации» или расщепления, а реакции второго и третьего типа – «реакциями синтеза» или рекомбинации. В нефтехимии реакции деградации называют первичными реакциями пиролиза, а реакции синтеза – вторичными¹⁴⁾.

Общая схема процессов, происходящих при пиролизе углеводородов, показана по¹⁴⁾ в табл. 9. Здесь стадии I и II наиболее характерны для процессов нефтепереработки, а стадии III и IV – переработки твердых углеводородсодержащих. Более конкретные примеры с анализом состава продуктов и условий процесса приведены, например, в^{4-10,14-23)}, примеры соответствующих каталитических процессов рассмотрены в^{16,23)}.

Рассмотрим физико-химические механизмы пиролиза на примере ископаемых углей (из них по^{5,8)} производится до 60% ассортимента современных ПУМ).

Таблица 9. Общая схема пиролиза смесей углеводородов до углерода по¹⁴⁾.

стадии	I	II	III	IV
основные реакции	дегидрогенизация, крекинг, циклизация	образование ароматики	деалкилирование, поликонденсация аренов	прокалка полукокса
основные продукты	остатки процессов крекинга (циклические углеводороды и ароматика)	остатки процессов формирования (арены)	тяжелые остатки и полукокс	кокс
побочные продукты, приводящие к снижению выхода углерода	низкомолекулярные алканы и олефины (легкие газы)	низкомолекулярные арены, легкие газы, H ₂	водород и легкие газы	H ₂

3.1.2. Каменные угли

Ископаемые угли представляют собой органоминеральную породу сложного состава, образовавшуюся в результате длительной эволюции остатков растительных материалов (планктона и низших растений – сапропелитовые угли, остатков высших растений – гумиты, липтобиолиты и т.д.). Состав и свойства углей, соответственно, зависят от исходного материала и возраста, причем обычно важен не абсолютный (геологический), а «химический» возраст, определяющий степень метаморфизма – развития процессов необратимого повышения содержания углерода в органической массе в результате воздействия временных и окружающих факторов^{21,22)}. В русской литературе в качестве синонима термина «метаморфизм» часто используется термин «углефикация». Стадии химической зрелости углефикации или ранга угля: торфы < бурые угли (лигниты) < каменные угли < антрациты⁵⁾.

На рис. 20 представлена одна из возможных схем атомного строения ископаемых углей (битуминозный уголь по Вайзеру²⁴⁾, более полный анализ подобных схем см. в обзоре Спиро²⁵⁾). В этой схеме можно выделить кластеры (узлы), образованные насыщенными и не насыщенными 6- и 5-членными полициклами, и мостики (связи) между ними, образованные эфирным кислородом, метиленовыми и другими группами, а также водородными, вандерваальсовскими и другими связями. Гетероатомы (O, N, S и др.) сосредоточены преимущественно на периферии кластеров. В совокупности подобная система узлов и связей образует одну или несколько макромолекул. Блоки из полиароматики имеют плоскую конфигурацию (sp² гибридизация), но из-за вращения по связям образуется в целом неупорядоченный трехмерный каркас, который в случае углей низкого ранга может моделироваться «комом мятой бумаги» (см. раздел 1,2). С ростом степени метаморфизма (ранга) суммарная доля ароматики и средний размер плоских блоков (графенов) увеличиваются, что благоприятствует их взаимной ориентации. В результате появляются элементы анизотропной лимиллярной текстуры, соответствующие модели «пучка мятых лент».

Дополнительно ископаемые угли обычно содержат разные количества включений минеральных примесей, воды и низко-

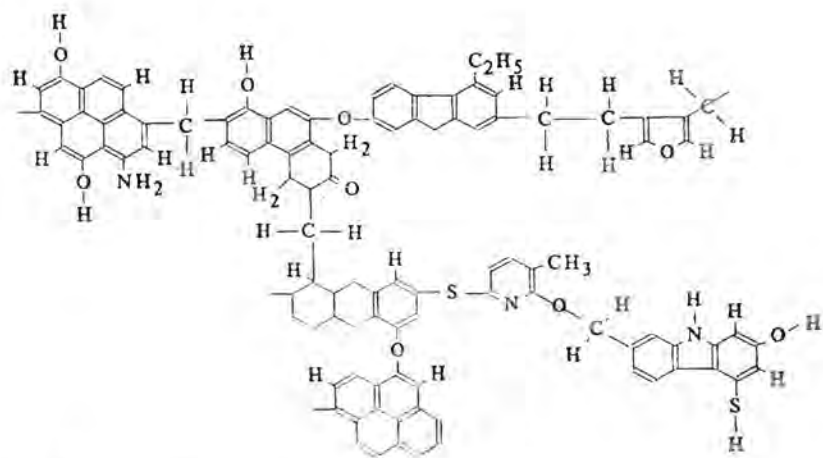


Рис. 20 Схема строения битуминозного угля по¹⁴⁾

молекулярных органических соединений. Термообработка уже при 380-400 К вскрывает характерную для углей систему пор, заполненных в исходном состоянии водой и сорбированными газами. Величина образующейся пористости по данным^{10,26)} изменяется в диапазоне $0.04 < \epsilon < 0.23$, т.е. ниже или близка порогу перколяции (см. раздел 1.5). Поэтому часть пор образует изолированные включения и для их вскрытия и исследования необходимо измельчение. Адсорбционные исследования широкого ассортимента углей (от бурых до антрацитов)²⁶⁾ показывают наличие ярко выраженных молекулярно-ситовых свойств: например, доступный для молекул азота при 77 К объем (поверхность) существенно ниже доступного для молекул CO_2 при 298 К (см. рис. 11). Эффективный размер микропор по²⁶⁾ близок 0.46-0.56 нм (оценки по адсорбции азота, CO_2 , н-бутана и изобутана на фракции 0,2-0,3 мм). Такие поры составляют до 80% суммарного объема в антрацитах (доля углерода - более 90%), в углях низкого ранга (содержание C < 75%) основная часть объема приходится на макропоры, для углей промежуточной степени метаморфизма характерны все типы пор.

Таким образом, уже обезгаженные ископаемые угли могут быть отнесены к ПУМ и известны попытки их непосредственного применения, например, для адсорбции H_2 и CH_4 ²⁷⁾. Одна-

ко, для эффективного использования текстура угля должна быть оптимизирована соответствующей термообработкой с удалением значительной части компонентов, в том числе углерода.

На начальной стадии нагревания в инертной среде до 423-473 К происходит преимущественно выделение сорбированных газообразных компонентов (CO_2 , CH_4 и др.) и воды. Развитие свободного объема пор на этой стадии по указанным причинам определяется начальной пористостью ϵ_0 и степенью измельчения угля. При температурах выше 573 К начинаются сложные пиролизические процессы, включающие разрушение алифатических, алициклических и других связей между полиароматическими блоками с образованием большого числа активных радикалов и низкомолекулярных фрагментов, частично выделяющихся в виде газообразных продуктов. Одновременно проходят вторичные реакции рекомбинации (поликонденсации и полимеризации) по радикальным механизмам с участием летучих и нелетучих компонентов. В совокупности эти реакции сопровождаются существенным ростом доли sp^2 гибридизированной формы углерода и подобны происходящим при крекинге нефтепродуктов и других пиролизических превращениях углеводородов в инертной среде^{2-10,24-25)}. Многие детали широкого спектра возможных при пиролизе реакций остаются до сих пор спорными²⁷⁻³⁴⁾, но в целом соответствуют рассмотренным в разделе 3.1.1., это процессы деструкции и синтеза.

Глубина превращений и наблюдаемые физико-химические изменения в общем случае зависят от состава, структуры и текстуры исходного угля, а также условий коксования (скорость роста температуры, давления²⁹⁾). По особенностям поведения на этой стадии ископаемые угли, как и другие твердые углеродсодержащие материалы, подразделяются на термопластичные и терморезистивные. Коксование термопластичных материалов сопровождается размягчением (вплоть до полного перехода в вязко-текучее состояние), заметным набуханием и повторным отверждением. Образование вязко-пластичной массы и ее набухание приводят к исчезновению исходной пористости. Новая пористость возникает лишь на стадии отверждения, преимущественно в виде следов выделяющихся пузырьков газа³⁴⁾. Но размер таких пор велик (преимущественно макропоры), в результате величина развиваемой ими поверхности мала (до 50 м²/г

по³⁵⁾), такой кокс имеет низкую активность при последующей газофазной активации. Поэтому термопластичные материалы, как правило, не используют для получения ПУМ с высокой поверхностью.

Пиролиз терморезактивных материалов обычно проходит без глобальной объемной пластификации, хотя в некоторых случаях возможен кратковременный переход в пластическое состояние из-за разрыва связей в ходе реакций расщепления с быстрым отверждением в результате реакций синтеза (например, пиролиз поливинилиденхлорида или сарана, см. далее). При пиролизе таких материалов более характерно не набухание, а объемная усадка с одновременным развитием микропористости. В результате коксы из ряда терморезактивных материалов могут использоваться как высокоэффективные адсорбенты, обладающие молекулярно-ситовыми свойствами и без проведения дополнительной окислительной газификации.

Соответствующей обработкой многие термопластичные материалы могут быть переведены в терморезактивную форму. Такой переход осуществляется например, при длительном нагревании на воздухе при 373-423 К как синтетических термопластиков^{36,39)}, так и коксующихся углей^{36,37)}. По¹⁰⁾ это обусловлено образованием ОН-групп при хемосорбции кислорода, которые далее дегидратируются с образованием дополнительных эфирных (—О—) связей, препятствующих деструкции каркаса при пиролизе. Например, по³⁸⁾ для полного перевода асфальтенов в терморезактивное состояние необходимо ввести до 6,8% масс кислорода, для коксующихся углей по¹⁰⁾ необходимо до 2% O₂ и т.д.. Подобные пороговые значения степени окисления характерны и для других углеродсодержащих, но в каждом конкретном случае зависят от количества и форм образующихся связей. Другой известный способ устранения термопластичности углей - введение минеральных добавок - катализаторов газификации типа K₂CO₃^{10,40)}, H₃PO₄⁴¹⁾ и др.. По⁴²⁾ достаточно полная кислотная деминерализация термопластичных углей также резко снижает их набухание при термообработке.

В⁴³⁾ приведены результаты исследования коксов, полученных карбонизацией в азоте при T_K = 1173 К широкого ассортимента ископаемых углей разной степени метаморфизма. Из рис. 11, где сопоставлены величины удельной поверхности для

подобных исходных углей и коксов, видно, что карбонизация приводит к некоторому росту поверхности углей низкого ранга (с содержанием углерода C_O до 75%) и снижению поверхности углей более высокого ранга. Доступная для He пористость во всех случаях увеличивается: от ε₀ = 0.10-0.16 до 0.8-0.45 для коксов с начальным содержанием углерода C_O < 80% и от 0.04-0.10 до ε = 0.08-0.30 при C_O > 80%. Величина поверхности, измеренная по адсорбции азота при 77 К, во всех случаях в 2-5 раз меньше измеренной по CO₂ (при 293 К), а доступный для гелия объем существенно больше доступного для CO₂ (и тем более N₂).

Более детально исследованы коксы с C_O = 77.6-79.4%. При 573-1073 К наблюдается рост, а при более высоких температурах T_K - снижение объема микропор, поверхности и суммарной пористости, при T_K < 823 К эти изменения связаны с удалением летучих, а при T_K > 823 К - процессами перестройки углеродного каркаса. Максимальные значения A_{CO₂} = 276 м²/г, A_{N₂} = 228 м²/г и V_m^{N₂} = 0.12 см³/г получены при 1073 К. Близкие результаты следуют из⁴⁵⁻⁴⁷⁾ и многих других работ; основные различия - в величине абсолютных значений поверхности, положении точки инверсии - перехода от роста к снижению поверхности или объема и т.д., но основные тенденции воспроизводимы.

Молекулярно-ситовые свойства коксов из каменного угля более детально исследованы Вермой и Уолкером в⁴⁸⁾. Показано, что в области T_K < 1273 К развивается система микропор с ростом объема w₀ при малых изменениях среднего размера микропор d (расчет по уравнениям ТОМЗ, см. раздел 2.2.3). Дальнейшее повышение температуры коксования сопровождается снижением значений w₀ и d, что позволяет регулировать молекулярно-ситовые свойства коксов без их дополнительной активации. В результате получены углеродные молекулярные сита SCM - А (размер микропор d ~ 0.3-0.4 нм, A_{CO₂} = 575 м²/г, A_{N₂} ~ 1 м²/г, кажущаяся плотность δ = 1.356 г/см³) и SCM-В (d ~ 0.5 нм, A_{CO₂} = 680 м²/г, A_{N₂} = 345 м²/г, δ = 1.207 г/см³). Углеродное молекулярное сито (УМС) типа А оказалось эффективным адсорбентом для разделения N₂ и O₂ в режиме короткоциклового адсорбции при 293 К, УМС типа В - для разделения Ar и O₂.

Для эффективного разделения в динамических условиях важна не только адсорбционная емкость, но и скорость адсорбции. В результате кинетических экспериментов (при 293 К) показано, что в случае УМС типа А скорость адсорбции Ag максимальна на коксах, полученных при 973 К, снижение или повышение температуры коксования снижает скорость адсорбции (и, например, при 1098 К и 383 К скорость адсорбции Ag одинакова и ниже оптимальной как по величине эффективного коэффициента диффузии, так и достигаемой предельной величине адсорбции). Скорость адсорбции O_2 оказалась максимальной для кокса типа А, полученного при 873 К. Эти наблюдения позволили сделать вывод о том, что спекание углеродных коксов с соответствующим уменьшением размера пор существенно уже при 873 К, в диапазоне 873-973 К эффективный размер снижается, по-видимому, от 0.38 до 0.3 нм (определено по размерам молекул O_2 и Ag). После термообработки при $T > 1273$ К адсорбция O_2 и Ag незначительна, что указывает на дальнейшее уменьшение размеров пор.

Коксы, предназначенные для последующей газофазовой активации, обычно получают при температурах, заведомо ниже температур спекания, т.к. уменьшение размера пор существенно снижает их реактивность, способствует обгару только зон у внешней поверхности с развитием преимущественно макропор^{49,50}. Так, по данным⁵⁰ реактивность каменноугольного кокса может слабо зависеть от скорости нагревания, среды (N_2 , Ag, CO_2), степени обезгаживания и даже содержания минеральных примесей, но весьма существенно - от предельной температуры обработки T_K . По приведенным в этой работе результатам, реактивность кокса, полученного при 1173-1273 К, в 7-10 раз выше, чем обработанного при 1373 К, причем снижение активности коррелируется с изменениями объема микропор.

Роль минеральных примесей в общем случае неоднозначна и связанные с их удалением эффекты могут быть приписаны как «физическим» факторам: появлению дополнительного пространства пор, деблокировке незаполненных пор, появлению дополнительных путей для транспорта летучих; так и «химическим» факторам: реакционной способности примесей, изменениям структуры, вызванным кислотной обработкой^{49,51-53} (более полную библиографию см. в^{49,52}). Рассмотрим несколько примеров.

По данным⁴⁹, отмывка угля (исходное содержание углерода $C_O = 81.4\%$, золы $Z = 3.4\%$) в смеси HCl и HF привела к увеличению объема микропор кокса V_μ от $0.16 \text{ см}^3/\text{г}$ до $0.22 \text{ см}^3/\text{г}$ ($T_K = 1073 \text{ К}$). Расчетный объем удаленных минеральных $0.01 \text{ см}^3/\text{г}$, дополнительное увеличение авторы объясняют деблокировкой незаполненных пор. Для другого образца ($C_O = 78.1\%$, $Z = 13.0\%$) расчетный объем минеральных $0.055 \text{ см}^3/\text{г}$, экспериментально измеренное приращение V_μ угля до карбонизации меньше этой величины, но после карбонизации отмытого угля $V_\mu = 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$, для кокса из исходного угля $V_\mu = 0.07 \text{ см}^3/\text{г}$ (данные по адсорбции CO_2 при 273 К).

По данным⁵², где проведено аналогичное исследование влияния отмывки на коксование высокозольного бурого угля ($Z = 43.9\%$) в Ag-при 1073 К, значения V_μ и A_{CO_2} , отнесенные к единице массы обеззоленного угля, мало зависят от отмывки (даже снизились на 12-16%), но существенно уменьшилась величина поверхности мезопор. К более заметному увеличению V_μ и поверхности привела предварительная окислительная обработка таких углей при 463 К (повышение на 20-25%).

Наконец, радикальные изменения структурно-текстурных трансформаций могут быть реализованы при введении специальных каталитических добавок⁵³. Например, в⁵⁴ показано, что введение железа в неграфитизируемый кокс из сахарозы превращает его в графитизируемый с появлением ярко выраженных турбостратных структур на поверхности частиц катализатора уже при 1873-2073 К. Механизмы действия таких катализаторов (объясняющие, например, образование графита из расплавов карбидов железа и никеля⁵⁵) рассмотрены в разделе 3.3. Влияние естественных минеральных примесей и специально вводимых добавок может существенно проявиться и на стадии окислительной газификации (активации) кокса.

Изменения текстуры при коксовании антрацита рассмотрены в разделе 3.2.4. Более детальный анализ особенностей текстурных трансформаций при пиролизе твердых углеродсодержащих проведем на примерах систем с более определенным исходным составом, не содержащих минеральных и других осложняющих анализ примесей. Рассмотрим особенности карбонизации термопластичных, а затем термореактивных материалов.

Отметим, что исследования механизмов структурообразования при пиролизе термопластиков в основном связаны с получением углеродных композиционных и графитовых материалов^{7,56}). Однако, некоторые разновидности получаемых в этом случае коксов представляют интерес как носители для катализаторов или хроматографии (см. например⁵⁷), кроме того, термопластики часто используют в качестве связующих²⁻⁵).

3.1.3. Особенности генезиса текстуры термопластичных материалов

Карбонизация термопластичных углей сопровождается полным распадом исходного полимолекулярного каркаса на отдельные полиядерные кластеры и развитием дальнейших деструкционных процессов в менее стабильных кластерах.

По результатам работы⁵⁸), выполненной методом ЯМР, на первом этапе (400-600 К) образуются мобильные алифатические фрагменты, играющие роль своеобразного «растворителя» по отношению к сохранившейся части полимолекулярного каркаса. При повышении температуры этот «растворитель» становится также донором протонов, способствуя дальнейшей деструкции каркаса и стабилизации образующихся радикалов. Момент проявления термопластичности (650-700 К) соответствует превращению каркаса в реакционно-активные и мобильные высокоароматические фрагменты, «растворенные» в среде из алифатики и низкомолекулярных аренов. Образуется изотропная вязко-пластичная система. Часть продуктов деструкции выделяется в виде пузырьков газа, в результате объем увеличивается (например, в 8 раз в экспериментах Уолкера¹⁰). Коалесценция газовых пузырьков в объеме и их перемещение к внешней поверхности сопровождаются интенсивным перемешиванием.

В этих условиях интенсифицируются реакции поликонденсации полиядерных ароматических молекул (полигексагонов) и начинается их самопроизвольная ориентация. Из приведенных в обзоре¹⁴) многочисленных аргументов следует, что при сближении двух ароматических гексагонов C_6 энергия их дисперсионного взаимодействия при «контакте ребрами» (когда гексагоны находятся в одной плоскости) в 3 раза меньше, чем при их

взаимной плоско-параллельной ориентации. Из расчетов Брадбурна с соавт.⁵⁹) следует, что средняя энергия дисперсионного взаимодействия во втором случае, отнесенная к одному атому углерода, возрастает с ростом числа атомов углерода n и достигает критических значений при $n \geq 20-30$, после чего образуется прочный ассоциат из плоских молекул, к которому далее могут присоединяться другие плоские молекулы. Эта критическая величина n совпадает с оценками⁶⁰), согласно которым «зародыши кристаллизации» плоскоориентированных молекул образуются при $n \geq 25$ (что соответствует молекуле коранена).

Однако, сближению и соответствующей самоориентации препятствуют «выступающие» функциональные группы, образованные углеродом в sp^3 гибридизированном состоянии, алифатические, алициклические и др. группировки.

На рис. 21 представлена принципиальная схема происходящих текстурных трансформаций по Спиро²⁵). В исходном состоянии (а) образуются слабоориентированные ламиллярные слои, между которыми размещены дополнительные группировки, которые, как и непосредственные мостиковые связи, играют роль стопоров или замков. Но в ходе пиролиза эти «замки» разрываются, частично переходя в низкомолекулярные фрагменты, которые до момента удаления их из межслоевого пространства выполняют роль своеобразной смазки («шариков в шарикоподшипнике»), обеспечивая скольжение и переориентацию графенов постепенно увеличивающихся размеров. Этим по²⁵) объясняется проявление термопластичности и последующий переход к коксам с турбостратной структурой при удалении «смазки» и отвержении системы (рис. 21в).

Эта модель наглядно объясняет эффекты снижения пластичности при очень низкой скорости проведения пиролиза или в условиях пиролиза в вакууме («смазка» успевает удалиться). Аналогично, пиролиз при высоких давлениях, в том числе создаваемых инертными газами, способствует сохранению и даже накоплению компонентов «смазки». Отсутствие пластичности при пиролизе углей высокого ранга (антрацит) объясняется большими размерами исходных графенов при малом количестве алифатики - основного источника «смазки». В свою очередь, угли низкого ранга имеют потенциально большое количество переходящих в «смазку» компонентов, но слишком разупорядочен-

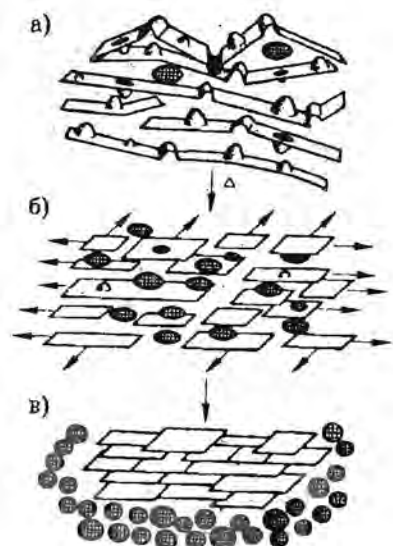


Рис. 21 Схема трансформаций текстуры при пиролизе коксующихся углей по¹⁵⁾: плоские фрагменты - полиароматические гексагоны, выступы - алифатические группы, штриховкой выделены свободные низкомолекулярные фрагменты а, б, в - последовательные стадии пиролиза.

ны, размеры исходных плоских молекул слишком малы для проявления эффекта их самопроизвольной взаимной ориентации (модель «кома бумаги»). Схема предсказывает и пути повышения пластичности: угли высокого ранга необходимо модифицировать введением низкомолекулярных алифатических компонентов, коксование желательно проводить при высоком давлении; пластифицируемость углей низкого ранга может быть повышена введением плоской полиароматики и т.д. Существенное значение имеет и реакционная способность «смазки» и других компонентов.

Таким образом, термопластичность углей, в отличие от термопластичности некоторых полимеров³³⁾, дополнительно включает механизм химической деструкции связей. Кроме того, для проявления термопластичности необходима некоторая изначальная степень ориентации гексагонов и определенный диапазон соотношений sp^2/sp^3 форм углерода, определяющий размеры полигексагонов и число связей в единице объема²⁵⁾.

На стадии (б) возможны дополнительные трансформации, не показанные на рисунке 21, связанные с образованием мезофазы и ее превращениями^{29,56,61-66)}. Мезофаза - результат локальной самоориентации плоских гексагонов - обнаруживается по появлению оптически анизотропных сферических глобул в объеме изотропной жидкой фазы. Оптическая анизотропия обусловлена специфической ориентацией арильных слоев (рис. 22а), характерной для жидких нематических кристаллов⁶⁴⁾. Такая структура - компромисс между действием молекулярных сил в объеме глобулы, стремящихся разместить плоские слои параллельно, и сил поверхностного натяжения, возникающих на поверхности глобул, стремящихся ориентировать эти слои по нормали к поверхности раздела⁶¹⁾. В результате каждая новообразованная глобула имеет два полюса (дисциплиации) в местах разрыва непрерывности ориентированных слоев.

Контакты глобул могут приводить к их коалесценции, которая может сопровождаться как полной взаимной переориентацией слоев с образованием «двухполюсной» глобулы, так и частичной переориентацией с образованием многополюсных глобул (рис. 22б). Степень перестройки зависит от вязкости вещества мезофазы, возрастающей по мере продолжающихся в объеме глобул поликонденсационных процессов и удаления низкомолекулярных фрагментов («смазки» по²⁵⁾). По мере роста и коалесценции глобул возрастает и суммарная вязкость системы, на заключительной стадии (при ~770 К) глобулы мезофазы объединяются в единую трехмерную жесткую систему, образуя полукоксы с мозаичной текстурой^{61,62)}.

Текстура такого полукоккса зависит в конечном итоге от структуры исходных соединений, объемной доли мезофазы, соотношения скоростей образования, роста и коалесценции как на уровне молекул, так и глобул⁶⁵⁾. Наибольший выход мезофазы дают высококонденсированные компоненты с большим ароматическим ядром и малым числом легко отщепляющихся алифатических или гидроксильных групп, легко превращающиеся в совместимые с мезофазой плоские фрагменты⁶⁷⁾. Наличие гетероатомов и других не обеспечивающих плоское строение групп и связей делает такие комплексы мало- или полностью несовместимыми, ухудшает графитизируемость получаемых в итоге коксов. Совместимости препятствуют также химические реак-

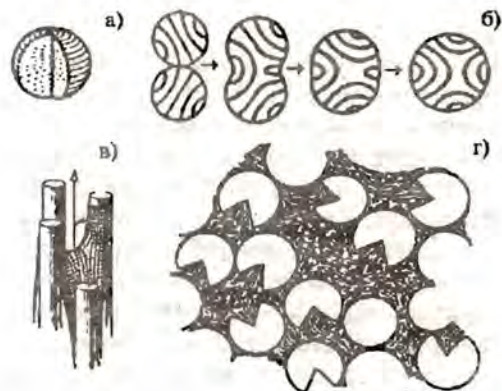


Рис. 22 Схема строения глобул мезофазы и их трансформаций: а - глобула мезофазы; б - последовательные изменения при коалесценции двух глобул; в-г - размещение мезофазы между углеродными волокнами в композиционном материале.

ции «сшивки» ароматических соединений - реакции Фриделя-Крафта, автокаталитического окисления и др.¹⁴⁾

Важнейшее значение имеет состав исходных реагентов и детальные механизмы их превращений, соотношение и состав промежуточных продуктов. Так среди «чистых» полиароматических соединений подробно исследован ряд с убывающей совместимостью (графитизируемостью)^{10,14,67)}: антрацен > фенантрен > бифенил. В случае бифенила плоской ориентации молекул мешает возможность вращения бензольных колец вокруг бифенильной (Aril - Aril) связи. В фенантрене три бензольных кольца расположены под углом в одной плоскости и жестко связаны. На первой стадии пиролиза образуется смесь изомеров бифенантрила (фенантриловые радикалы с бифенильными связями). Совместимости таких молекул препятствует их сложная форма и сохраняющаяся возможность вращения вокруг бифенильных связей. Наконец, хорошая графитизируемость кокса из антрацена, образованного линейной цепочкой из трех жестко связанных бензольных колец, где при пиролизе также образуется смесь изомеров (биантрила) с бифенильными связями, объясняется радикальным механизмом поликонденсации, где свобода вращения предотвращается стерическими факторами.

Несовместимые молекулы по^{66,68)} могут сорбироваться на поверхности глобул мезофазы, образуя защитные оболочки, препятствующие их коалесценции. Однако, плотные сорбционные пленки могут блокировать рост глобул, препятствуя поступлению «совместимых» молекул (радикалов) из раствора. В результате крупные глобулы мезофазы могут быть получены лишь при ограниченном содержании «несовместимых» молекул. По⁶⁸⁾ защитные оболочки могут быть образованы и из непрореагировавших частиц остатка или примесей.

Образованию мезофазы может препятствовать и чрезмерно высокая скорость поликонденсации. Так, по данным Брукса с соавт.⁶⁹⁾, карбонизация хлорзамещенных ароматических соединений, дихлорированных взаимодействием с металлическим натрием при 333-573 К, сопровождается разориентированной трехмерной сшивкой полиароматических ядер при дихлорировании и образованием предельно разупорядоченного углерода при карбонизации. Такой углерод не проявляет тенденции к графитизации даже при 2873 К.

Отметим, что коксы, получаемые из глобул мезофазы, обладают «струйной» текстурой, образованной крупными упорядоченными зонами (модель «пучка мятых лент»), а получаемые из глобул малого размера - тонкой мозаичной текстурой (модель «кома бумаги»), последние обычно плохо графитизируются^{65,68)}.

Управляемый рост мезофазы позволяет регулировать их размер в диапазоне 0.1-100 мкм и более⁶³⁾. Селективное растворение не входящих в мезофазу компонентов позволяет выделять такой микросферический полукокс в чистом виде и получать после термообработки при 870-1070 К прочные микросферические ПУМ с удельной поверхностью 200-400 м²/г⁶³⁾.

Тенденция плоских макромолекул самоориентироваться ярко проявляется при образовании и росте мезофазы у достаточно плоской «стенки» - например, у поверхности частиц композиционных материалов или ПУМ, сформованных с связующим, претерпевающим мезофазовые превращения связями⁶⁷⁾.

Такие ситуации показаны схематично на рис. 22в,г. Слои полиароматики ориентируются параллельно поверхности углеродных частиц, малое расстояние между частицами приводит к более сложным ситуациям. Возникающая текстура в значительной мере сохраняется при последующих обработках и может

существенно влиять, например, на механические свойства конечного продукта. В⁷¹⁾ описаны некоторые возможности регулирования ориентации плоских слоев мезофазы в магнитных полях 5-10 кГц, основанные на использовании диамагнитных свойств полиароматики.

Образование мезофазы наиболее характерно для витринитов среднетелучих коксующихся углей, высокотемпературных угольных пеков, нефтяных битумов, ряда полимеров, включая поливинилхлорид¹⁴⁾. Оптимальная степень ароматичности по³⁸⁾ соответствует диапазону 0.75-0.90, при больших значениях материал не «плавится», при меньших образованию плоских слоев полиароматики мешает чрезмерно большое число алкильных групп.

Для обычно некоксующихся углей низкого ранга известны способы получения коксов, основанные на их совместной карбонизации с мезогенными нефтяными или угольными пеками^{61,72,73)}. Добавка такого пека обеспечивает создание фазы «растворителя», сохраняющего вязко-текучее состояние в достаточно широком температурном интервале⁶¹⁾ и стабилизирующего образующиеся при пиролизе угля свободные радикалы. Реакции dealкилирования, способствующие образованию плоских полиароматических фрагментов (графенов), дополнительно ускоряются в присутствии кислых катализаторов льюисовского типа (Al_2Cl_3 , фенол и др.^{16,72)}). В результате, например, из бурых углей можно получать металлургический кокс с удовлетворительными характеристиками^{25,72,73)}. Возможности такой сокарбонизации следует учитывать и при получении ПУМ, формованных с термопластичными связующими, например, пеком⁷³⁾.

В заключение данного раздела отметим, что некаталитический крекинг парафинов и олефинов обычно происходит при $T > 650-700$ К, ароматизация - при $T > 973$ К, химическая конденсация ароматики может начинаться при 673-773 К, для реакций поперечной сшивки полиаренов обычны температуры выше 673 К^{14-16,67)}. При этом характерное время реакции дегидрогенизации как в газовой так и в жидкой фазе - порядка минут, а реакций синтеза с образованием полиаренов в жидкой фазе - порядка часов; реакция поперечной сшивки происходит с промежуточной скоростью. Поэтому быстрое нагревание спо-

собствует образованию кокса с разупорядоченной структурой и снижению его выхода. Роль давления газа при пиролизе неоднозначна из-за его влияния как на состав реакционной среды, так и маршруты реакций. В достаточно общем случае повышение давления углеводородов способствует росту выхода кокса, а давление H_2 сдерживает поликонденсацию ароматики и ингибирует разложение углеводородов¹⁴⁾.

Пиролиз линейных термопластичных материалов типа полистиролов или олефинов (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и др.) сопровождается практически: полной газификацией без образования кокса. В этих случаях деструкция завершается полностью до начала дегидрогенизации или циклизации. Однако, по⁷⁴⁾ измельченная смесь полиэтилена (90%) с поливинилхлоридом (10%) после автоклавной обработки при 923 К и 12-13 МПа и дальнейшей карбонизации в аргоне при атмосферном давлении позволяет получать кокс с выходом $b = 0.3$ (г/г исходного). Этот кокс авторы⁷⁴⁾ получили в виде микросфер диаметром 2-3 мкм, после графитизации при 2000-3273 К величина $d_{002} = 0.333$ нм, $L_c \sim 28$ нм, $L_a \sim 55$ нм. Очевидно, добавка ПВХ, который из-за малой энергии связи C-Cl легко дегидрогалогенизируется с образованием радикалов, интенсифицирует процессы циклизации и ароматизации даже в этой, казалось бы, бесперспективной ситуации.

Отметим, что карбонизация близких по составу полимеров - ПВХ и ПВДХ (поливинилиденхлорида) в первом случае сопровождается образованием мезофазы, а во втором из-за более быстрого отверждения пиролиз проходит по твердофазному механизму.

3.1.4 Коксование терморепактивных углеродсодержащих, термообработка в широком температурном диапазоне

Для терморепактивных материалов характерна высокая степень поперечной сшивки отдельных фрагментов, существующая в исходном состоянии или возникающая на начальных стадиях пиролиза. В результате пластичные свойства или не проявляются вообще или проявляются слишком кратковременно (как в ПВДХ¹⁴⁾) и пиролиз протекает преимущественно в твердой фазе.

Разложению твердых веществ или, как его еще называют, топохимическим превращениям, посвящена обширнейшая лите-

ратура, где наибольший уровень понимания и выявления закономерностей достигнут при исследовании разложения относительно простых веществ типа кристаллогидратов солей, карбонатов и гидроксидов, карбидов, некоторых карбоксилатов и т.д., в качестве ссылки приведем лишь довольно полный обзор на эту тему, выполненный Доллимором с соавт.²³). Пиролиз твердых углеродсодержащих, особенно с таким сложным и зачастую переменным составом, как угли, торфы, остатки разгона нефти и др. еще не достиг того же уровня понимания, хотя закономерности пиролиза отдельных чистых компонентов выяснены весьма подробно^{7-15,21,22}).

Химическая сторона процессов твердофазового пиролиза в принципиальном плане подобна рассмотренной выше. Здесь также происходят реакции деструкции и синтеза с постоянным снижением доли sp^2 и увеличением доли sp^3 гибридизированных форм углерода. Наибольшие отличия - в условиях тепло- и массообмена, глубине и последовательности протекания всех трансформаций, связанных с ограниченной подвижностью образующихся потенциально мобильных промежуточных продуктов. В частности, это приводит к задержке удаления летучих продуктов, что способствует их более полному участию в реакциях синтеза и соответственно, росту выхода кокса. В этих условиях еще большее значение приобретает степень измельчения и смешивания исходных продуктов, скорость и способ их нагревания, температура, давление и состав газовой среды, время обработки.

Эти факторы в совокупности с составом и структурой исходного сырья в значительной степени определяют структуру и текстуру получаемого кокса (существует и множество других, иногда трудно учитываемых или малопонятных факторов, например, качество продукта часто зависит от формы реактора и т.д.^{2-5,9}).

Рассмотрим некоторые из этих факторов. Начнем с выхода кокса, который далее будем обозначать $\beta = m/m_0$, где m_0 и m - масса исходного высушенного материала и масса полученного кокса (предельный выход, определяемый содержанием углерода в коксе и исходном материале, будем обозначать β_0).

По¹⁴⁻¹⁷) выход кокса β определяется не только числом поперечных связей в исходных компонентах, а в большей степени -

конкретными маршрутами пиролитических реакций, соотношением скоростей реакций деструкции и синтеза, способности к циклизации и конденсации гексагонов C_6 в полиарены на начальной стадии пиролиза. Общий анализ таких процессов для ряда конкретных чистых систем дан, например, в^{14-17,19}). В^{32,75}) предложены математические модели соответствующих процессов, основанные на методе Монте-Карло и моделях решеток из узлов и связей. В данном разделе лишь отметим, что для линейных полимеров ПВХ и ПВДХ в оптимальных условиях $\beta \sim 0.20-0.25$ ($\beta_0 = 0.95$); для полиэфилов $\beta \sim 0.03-0.13$, ароматических полимеров на основе нафталина $\beta \sim 0.60$ ($\beta_0 = 0.80$), для полифурфуролового спирта $\beta \sim 0.54$ ($\beta_0 \sim 0.80$), для эксиполимеров важен вид отвердителя, в случае фенол-формальдегидных смол $\beta \sim 0.50$. Очень велик выход кокса из силиконовых смол, например, в случае полиметилфенилсиликона $\beta \sim 0.83$. Полиамиды (найлон) дают $\beta \sim 0.1$, а циклические полиамиды (полибензолимидозол) $\beta = 0.57$ ($\beta_0 = 0.59$) (все приведенные данные - по^{14,15,19}). При пиролизе целлюлозы (вискозы) выход кокса $\beta = 0.25$ при атмосферном давлении и повышается до $\beta = 0.30$ при пиролизе в автоклаве¹⁴).

Важнейшими параметрами ПУМ являются их текстурные характеристики, зависящие от исходного материала, условий пиролиза и весьма существенно - от максимально достигнутой температуры. Поэтому рассмотрим сначала в общем виде механизмы трансформаций при термообработке коксов в широком температурном диапазоне, а затем проиллюстрируем примерами анализа конкретных систем.

Особенности трансформаций структуры кокса схематично показаны на рис. 23 по данным Оберлина с соавт.^{76,77}). Эта схема обобщает результаты прецизионных электронно-микроскопических и дифракционных исследований коксов из антрацена (хорошо графитизируемый материал) и коксов из сахарозы и фенольных смол (неграфитизируемые материалы), являясь достаточно общей для многих коксов разного происхождения^{48,78}).

Температурная шкала на рисунке 23 соответствует трансформациям антраценового кокса, и для неграфитизируемых коксов из терморезистивных материалов должна быть существенно смещена вправо в область более высоких температур. Выделено 4 основных стадии трансформации:

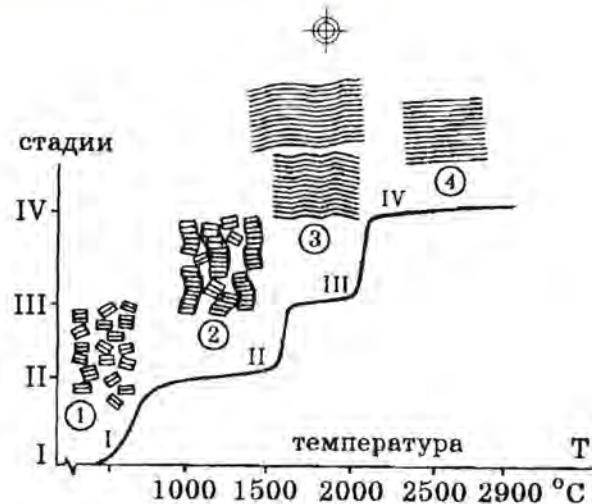


Рис. 23 Схема превращений при термообработке коксов в широком температурном диапазоне, I-IV - характерные стадии - (по⁷⁶).

Стадия I - образование полукокса. Здесь в объеме кокса имеются отдельные графены, состоящие из 5-10 ароматических ядер. Их сближению и взаимной ориентации мешают сохранившиеся поперечные и продольные связи. Алифатическая, гетероатомная, ациклическая и т.д. природа этих связей (преимущественно sp^3 гибридизация) допускает стыковку соседних графенов под разными углами, сшивку соседних слоев в разных направлениях. В результате возможно образование лишь малых кластеров размером менее 1 нм из приблизительно параллельно уложенных 2-3 графенов (малых зон намечающейся кристаллической локально упорядоченности - УКО, см. раздел 1.5). Концу этой стадии соответствует появление графитовых рефлексов на рентенограммах и снижение электрического сопротивления.

Стадия II (переход полукокса в кокс). С повышением температуры число гетероатомов и алифатических связей снижается, в результате размеры и степень структурной упорядоченности графенов и образованных из них кластеров УКО возрастают. Все ярче проявляется тенденция к взаимной ориентации. К концу этой стадии возникает упорядоченность типа существующей в мозаике из мезофазы: на микротекстурном уровне образуются микрокристаллиты (УКО) шириной ~ 1 нм с турбостратной структурой и другими дефектами, состоящие из 2-8 графенов.

На уровне мезотекстуры проявляется взаимная ориентация таких плоских микрокристаллов с образованием дефектных структур типа «столбиков из монет» с взаимно смещенными центрами.

Разупорядоченность на всех текстурных уровнях обусловлена остаточными локальными связями, в том числе способствующими сохранению «клиньев» между плоскими фрагментами, поддерживающими беспорядок. В случае кокса из фенольной смолы такие структуры обнаруживаются после термообработки при 1373 К⁷⁶), размеры УКО 3-7 нм. Для конца этой стадии характерен быстрый рост диамагнитной чувствительности¹⁴).

Стадия III (высокотемпературная обработка). Дальнейшее повышение температуры приводит к устранению значительного количества дефектов и связей, препятствующих регулярной ориентации, происходит «горизонтальная коалесценция» контактирующих графенов с образованием разупорядоченных протяженных пачек слоев. Зигзагообразные искажения в этих «пачках» соответствуют «замороженным» дефектам на границах исходных графенов или кристаллов. Для фенольных коксов такие структуры обнаруживаются после термообработки при 3033 К⁷⁶).

Стадия IV - графитизации. Сохранившиеся на стадии IV дефекты постепенно отжигаются и исчезают. Образуются жесткие совершенные слои графенов, которые на этой стадии разворачиваются и сближаются, значения d_{002} приближаются к характерным для графита (0.3354 нм). Вслед за снижением d_{002} начинается заметный рост значений L_a и L_c до 10^2 нм и более, т.е. переход от локального двумерного порядка к трехмерному, от турбостратной структуры к графитовой. Это сопровождается увеличением эффекта Холла и резким снижением магнитного и электрического сопротивления. Значения энергии активации происходящих фазовых превращений обычно близки 1000-1100 кДж/моль, характерное время графитизации при 2700 К - порядка суток и минут при 3300 К¹⁴).

Этот фазовый переход, как и при образовании мезофазы, по-видимому связан с зародышеобразованием, в роли зародышей выступают регулярные графеновые слои, состоящие из нескольких десятков гексагенов C_6 и обязательно входящие в состав достаточно протяженных УКО.

Снижение предварительной упорядоченности смещает температуру кристаллизации от 2800-3300 К (характерный диапа-

зон для хорошо графитизирующихся материалов) до существенно более высоких температур. Учитывая, что при 3800-4000 К начинается интенсивное испарение графита⁷⁹⁾, графитизация для многих материалов невозможна именно из-за ограниченности температурного диапазона существования твердой фазы.

В роли стопоров, препятствующих эволюции углеродных систем в ходе их термообработки, часто выступают гетероатомы (O, N, S), входящие в состав исходных компонентов или вводимые при дополнительных обработках. Их роль в общем случае не совсем однозначна. Так, в работах Оберлина с соавт.⁶⁵⁾ при исследовании термообработки нефтяных коксов выделено 3 типа серы (SI, SII, SIII). Слабосвязанная сера I удаляется уже при $T > 773$ К в виде H_2S и не влияет на графитизируемость. Сера II, входящая преимущественно в состав ароматических тиофенов, выделяется также в виде H_2S при 1673-1973 К и является своеобразным стимулятором графитизации, т.к. момент ее удаления явно связан с ростом параметра L_c . Наконец, сера III действует как поперечная сшивка, которая удаляется лишь при 2000-2800 К и является ингибитором графитизации (это сера, входящая, например, в состав асфальтенов). Получена линейная корреляция между минимальными значениями d_{002} и атомным соотношением S(III) + O/N (коэффициент корреляции 0.97, указаны атомные соотношения соответствующих элементов).

Делл в⁶⁸⁾ также на примере нефтяных коксов показал, что образование мезофазы ингибируется гетероатомами пропорционально их атомному отношению в виде O/C, (O + S)/C и (O + S + N)/C. Он объясняет влияние гетероатомов их размещением на периферии графенов с соответствующей фиксацией угловых связей между соседними графенами или слоями. Наиболее сильным ингибитором по⁶⁸⁾ является кислород, образующий связи с фенильными радикалами, способными вращаться. Влияние S и N меньше из-за возможности образования практически плоских гетероциклов.

Одновременно введение гетероатомов способствует увеличению выхода кокса. Например, по¹⁴⁾ при пиролизе чистого аценафталена $C_{12}H_{10}$ $\beta = 0.30$, а введение S в оптимальном соотношении S/N = 0.85 увеличивает выход до $\beta = 1.0$ (при 1273 К, остаточное содержание S в таком коксе 8%).

Возвращаясь к показанной на рис.23 схеме термических тран-

сформаций отметим, что в производстве ПУМ карбонизация обычно завершается при 923-1273 К, и большинству терморективных материалов при этой температуре соответствует II или даже I стадия. Примером системы с низкой степенью упорядоченности и, соответственно, высоким сопротивлением к термическим трансформациям является стеклоуглерод, образующийся в определенных условиях при пиролизе многих терморективных материалов: целлюлозы, фенол-формальдегидных смол, полифурфуролового спирта и др.⁸⁰⁻⁸²⁾. Название этот углеродный материал получил за сходство по многим физико-химическим свойствам со стеклом: высокую изотропность, твердость, коррозионную стойкость во многих средах (по отношению к кислороду стеклоуглерод даже более стоек чем графит⁸⁰⁾, кроме того этот материал имеет очень низкое электрическое сопротивление - 4.5 ом мм²/м по⁸⁰⁾, прочность по данным тех же авторов 700 кг/см² (на разрыв) и 1400 кг/мм² на изгиб.

В таблице 10 приведены некоторые результаты из⁸⁰⁾, иллюстрирующие термостабильность стеклоуглерода из целлюлозы, карбонизованной в инертной среде.

Таблица 10. Рентгеноструктурные характеристики стеклоуглерода

ТК	Размеры в нм		
	d_{002}	L_a	L_c
1273	0.356	3.5	1.8
2073	0.344	5.8	3.2
2273	0.344	5.7	2.7
2773	0.344	7.6	5.3
графит 2773*	0.336	45.0	30.0

* данные для графита, обработанного в тех же условиях.

Пористость такого стеклоуглерода по данным⁸⁰⁾ составляла 20-40% ($\epsilon = 0.2-0.4$), плотность $\rho = 1.46-1.50$ г/см³.

Более детальные исследования микротекстуры стеклоуглерода, полученного из полифурфуролового спирта и фенольных смол, приведены в^{81,82)}. При повышении температуры пиролиза за 973 К наблюдается рост удельной поверхности и объема микропор, доступных для азота, дальнейшее повышение темпера-

туры приводило к снижению объема и поверхности вплоть до практически нулевых при 1173-1273 К. В области максимальной пористости ($T = 973$ К) $A_{БЭТ} = 130$ м²/г, объем микропор $V_{\mu} = 4 \cdot 10^{-3}$ см³/г, размер пор, по оценкам авторов, 2-2,5 нм. Величина плотности $\rho_{не}$ минимальна при 573 К, а при дальнейшем повышении температуры пиролиза монотонно увеличивается до 1.55 г/см³ при 1273 К. При 1273 К величина $\beta = 0.5$, объемная усадка - до 40%.

В работе⁸¹⁾ описан метод получения из полифурфурола полых или неполых микросфер стеклоуглерода размером до 200 мкм; образование внутренней полости и порозности регулировалось введением органических добавок. Пиролиз проводился при 1073 К в N₂, выход $\beta = 0.60$. При этом для стеклоуглерода без добавок $A_{БЭТ} \sim 2$ м²/г, $\epsilon \sim 0.1$ (после активации $A = 480$ м²/г). Интересны результаты измерений параметра d_{002} : при 1000 К ~ 0.4 нм, и снижение до 0.343 нм при 3500 К, что близко приведенным в табл. 10.

Эти результаты подтверждают структурную разупорядоченность и термостабильность стеклоуглерода, обусловленную высокой степенью сшивки его углеродного каркаса. Термические трансформации в этом случае ограничены 1 стадией схемы на рис. 23.

Низкая пористость и малый размер пор характерны и для многих других коксов, получаемых из термореактивных полимеров. В табл. 11 приведены адсорбционные характеристики ряда подобных коксов, полученных в⁸³⁾ из различных полимеров в инертной атмосфере при 973 К. Даны величины предельной (при насыщении) адсорбции паров воды, этанола, бензола, CCl₄ и пинена (три-п-пропиламина).

Коксы 1-9 получены из линейных полимеров, а коксы 10-16 из поперечносшитых. Для сравнения приведены также характеристики кокса, полученного в этих же условиях из скорлупы кокосового ореха. Выход кокса при пиролизе изменялся в диапазоне от $\beta = 0.66$ для обр.4 до 0.25-0.26 (обр.6 и 16).

Из таблицы следует, что все полученные в таких условиях коксы обладают молекулярно-ситовыми свойствами, т.к. доступный объем их пор убывает с ростом размеров молекул адсорбатов (наблюдаемая в ряде случаев пониженная адсорбация паров воды связана с эффектом гидрофобности). Из сопоставления

данных для коксов из фенол-формальдегидной смолы, полученных при разной скорости нагрева (обр. 10 и 11) видно, что малая скорость нагревания дает коксы с более однородномикропористой структурой и ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами.

Таблица 11. Предельные величины адсорбции при 20°C на коксах, полученных в⁸³⁾.

Исходный полимер	Адсорбционная емкость мл/г при 20°C (в скобках приведены молекулярные размеры адсорбатов по оценкам ⁷¹⁾ в А).				
	H ₂ O (3,3)	C ₂ H ₅ OH (4-6.2)	C ₆ H ₆ (3.7x7)	CCl ₄ (6.1)	α -пинен (4.1x10)
1. Поливинилхлорид	0,107	0.003	0.000	0.000	0.000
2. Поливиниловый спирт	0.374	0.077	0.071	0.023	0.000
3. Полиакрилонитрил	0.119	0.114	0.050	0.013	0.009
4. Поливинилбутирал	0.059	0.046	0.020	0.075	0.000
5. Поливинилформал	0.125	0.124	0.049	0.009	0.000
6. Поливинилбензол	0.124	0.190	0.028	0.000	0.000
7. Полиэтилентерефталат	0.020	0.015	0.000	0.000	0.000
8. Целлюлоза	0.173	0.352	0.184	0.013	0.000
9. Триацетатцеллюлоза	0.232	0.298	0.327	0.201	0.094
10. Фенолформальдегидная смола 5 град/мин	0.186	0.006	0.000	0.000	0.000
11. Фенолформальдегидная смола, 20 град/мин	0.190	0.087	0.059	0.050	0.000
12. Карбоформальдегид	0.096	0.130	0.109	0.077	0.000
13. Меламинформальдегид	0.196	0.013	0.028	0.020	0.006
14. Сульфон-нейлон	0.118	0.061	0.034	0.000	0.000
15. Сульфополистирол	0.115	0.058	0.016	0.000	0.000
16. ПВДХА	0.370	0.000	0.422	0.270*	0.000
				0.340**	
17. Скорлупа кокоса	0.147	0.289	0.073	0.005	0.007

по * (C₂H₅O)₄C; ** по C(CH₃)₄

Наибольший объем пор получен для коксов из ПВДХ, который подробно исследовался во многих работах как при получении из чистого ПВДХ, так и в виде сополимера с ПВХ, называемого сараном (при мольном соотношении ПВДХ/ПВХ = 83/17)^{77,83-93)}.

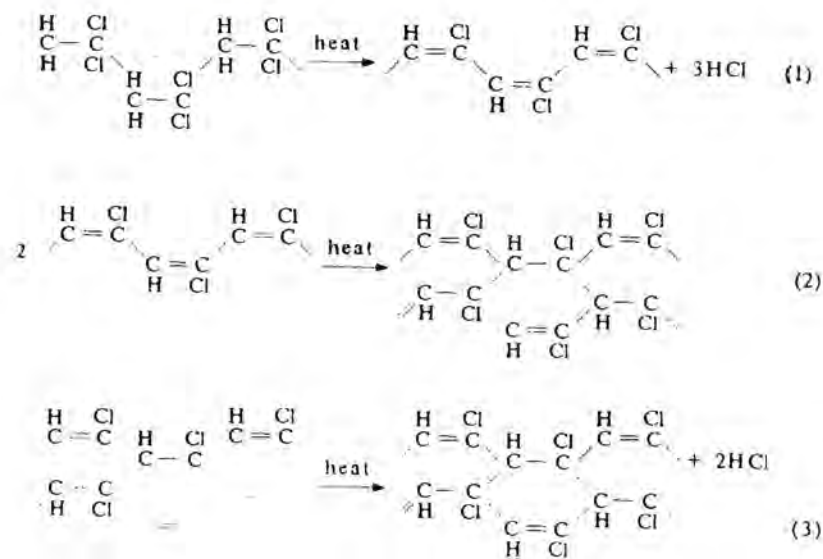


Рис. 24 Схема химических превращений при пиролизе поливинилиденхлорида.

Детальная схема химических превращений при пиролизе ПВДХ описана в^{84-87,91}) и в упрощенном виде показана на рис. 24.

Структура кокса из сарана подробно исследовала Франклин⁸⁴), такой кокс на $\sim 2/3$ состоит из достаточно совершенных базальных плоскостей и на $\sim 1/3$ - из более дезорганизованного углерода. Размер о.к.р. ~ 1.6 нм, $d_{002} = 0.37$ нм. Адсорбционно-текстурные характеристики существенно зависят от режима пиролиза (скорости нагревания, предельной температуры и др.)^{88,91,93}).

Эвретт с соавт.^{88,91}) исследовали ряд образцов кокса из ПВДХ и сарана, полученных из порошков или волокон (экструзионная форма плава) в условиях замедленного проведения I стадии пиролиза при $T \leq 425$ К и дальнейшего пиролиза до $T \sim 1033$ К (стадия П). Оказалось, что объем пор, доступных для молекул азота при 77 К, изменяется в пределах $0.40-0.46$ см³/г, близкие значения получены при адсорбции C_6H_6 , C_6H_{14} , несколько меньшие - ($0.3-0.4$ см³/г) - для 2-2-диметилбутана и

изооктана. Расчетная величина удельной поверхности $A^{N_2}_{БЭТ} 1150$ м²/г.

По результатам⁹¹), на стадии I реализуется степень разложения $\beta_1 = 54\%$ от предельной с выделением приблизительно 1 молекулы HCl на один мономерный фрагмент ПВДХ, на стадии II - молекулы HCl на фрагмент ПВДХ и пары атомов водорода на один фрагмент ПВХ. Рентгенофазовый анализ исходных волокон сарана показал кристаллическую упорядоченность упаковки полимерных цепей, ориентированных преимущественно вдоль оси волокна. Среднее расстояние между внешними атомами углерода соседних цепей оказалось равным 0.468 нм. На I стадии пиролиза при $\beta_1 \leq 9\%$, кристалличность возрастала, а затем быстро снижалась вплоть до полной аморфизации при $\beta_1 = 33-37\%$. Двумерные рефлексы графита, соответствующие направлениям $\langle 100 \rangle$ и $\langle 002 \rangle$, появлялись лишь к концу II стадии при $\beta_1 > 90\%$.

На рис. 25 показаны исследованные в⁹¹) изменения механических свойств волокон в ходе разложения (волокна длиной 5.25 см, даны усредненные результаты для 25 волокон). Из рис. 25в,с видно, что зависимость удлинения от нагрузки для исходных волокон и полученных при $\beta_1 > 70\%$ соответствует эластичным, а при $9.3\% < \beta_1 < 70\%$ - пластичным материалам. Проявление пластичных свойств начинается при аморфизации и максимально при $\beta_1 > 33\%$. При этом пластификация не сопровождается полным переходом в вязко-текучее состояние (т.е. характерным для термопластичных материалов плавлением). Это подтверждается сохранением морфологии волокон на всех стадиях, но их диаметр снижается от 65 мкм до $30-40$ мкм.

Авторы⁹¹) отмечают существенное влияние окружающей среды: предел прочности и модуль Юнга конечного продукта, полученного разложением в воздухе, равны 0.34 и 28.1 ГН/м², а при разложении в азоте - 0.14 и 21.4 ГН/м², соответственно, что свидетельствует об участии кислорода воздуха в образовании дополнительных поперечно-сшивающих связей. После термообработки при 2473 К величина предельной прочности возрастает до 0.4 ГН/м², а модуль упругости - до 37.3 ГН/м². Разложение растянутых волокон под нагрузкой на воздухе проводилось без их разрушения вплоть до $\beta_1 \sim 70\%$, в азоте при тех же прочих условиях уже при $\beta_1 = 15\%$ волокна разрушались.

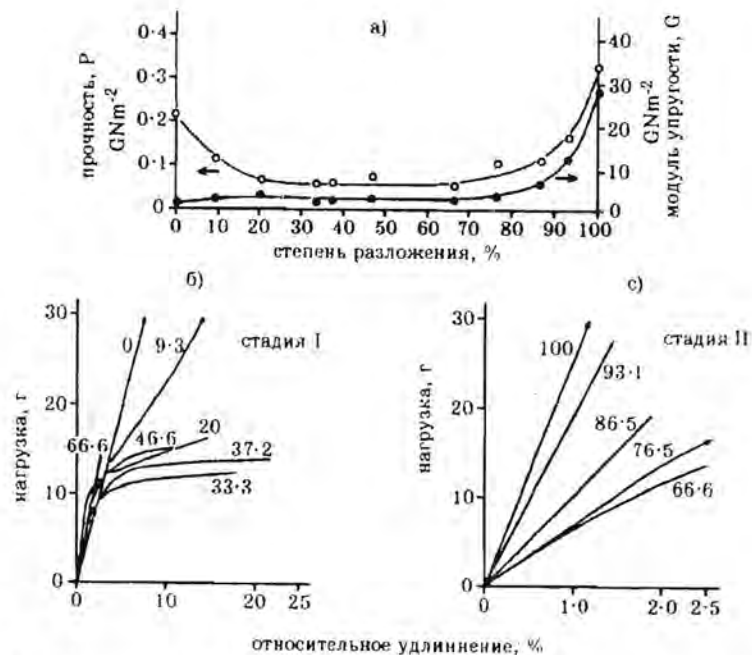


Рис. 25 Механические свойства волокон из сарана в зависимости от степени их пиролизического разложения: а) изменения прочности на разрыв P и модуля упругости G , в) и с) - зависимость растяжения (%) от нагрузки (в г), цифрами указаны значения степени разложения, (по данным⁹¹⁾).

Значения параметра L_d для таких волокон при повышении температуры от 1123 К до 2773 К повышались от 3.1 нм до 6.0 нм, после $T = 2773$ К величина L_c 3.7 нм, $d_{002} = 0.354$ нм, $\rho_{He} = 1.2-1.3$ г/см³, $A_{БЭТ}^{N_2} = 8$ м²/г.

Доллимор с соавт.⁹⁰⁾ при исследовании кокса из чистого ПВДХ, полученного пиролизом в азоте при 973 К (скорость подъема температуры 5 град/мин) получили предельные величины адсорбции N_2 0.62 см³/г (при $P/P_0 = 0.95$ и 0.551 см³/г при $P/P_0 = 0.1$). При исследовании адсорбции 13 других адсорбатов с ростом размера их молекул наблюдалось некоторое снижение доступного объема - до 0.4 см³/г для CCl_4 и неопентана и 0.3 см³/г для α -пинена.

В работе⁹²⁾ сопоставлены сорбционные характеристики коксов из сарана и ПВДХ, полученных при температурах до 1773 К.

Показано, что формирование пористости в основном завершается уже при 773-873 К, при таких температурах выделяется основная часть HCl (95% по⁹³⁾) и достигаются максимальные значения объема пор (для кокса из сарана: 0.33-0.37 см³/г при адсорбции CO_2 , бутана, изобутана, бензола, циклогексана и 0.04 см³/г при адсорбции неопентана, $A_{CO_2}^{БЭТ} \sim 1000$ м²/г; для кокса из ПВДХ суммарный объем 0.45 см³/г, мало зависящий от вида сорбата, $A_{CO_2}^{БЭТ} = 1200$ м²/г. По оценкам авторов⁹²⁾, кокс из сарана имеет полости размером ~ 1,2 нм и горла размером $\leq 0,62$ нм (оценка из эффективного размера молекулы неопентана), кокс из ПВДХ имеет горла размером > 0.62 нм. Эти характеристики относятся к коксам, термообработанным при 1073-1273 К. Повышение температуры сопровождается спеканием и уменьшением размера горл. Так, основная часть горл кокса из ПВДХ после 1573 К становится меньше 0.56 нм (сорбция неопентана снижается на порядок) после 1773 К размер горл снижается до 0.5, объем - до 0.35 см³/г. В случае кокса из сарана эти эффекты проявляются при меньших температурах (рис. 23):

На рис. 26 часть данных Ломона⁹²⁾ представлена в виде зависимости доступной для разных адсорбатов поверхности $A_{БЭТ}$ сарана (а) и ПВДХ (б) от температуры термообработки. Видно, что в ходе пиролизических превращений доступная поверхность (или пропорциональный ей объем микропор) в начальной стадии увеличивается, причем сначала возрастает адсорбция молекул наименьшего размера (CO_2 , бутана) и лишь при больших значениях степени превращения - более крупных молекул изобутана и неопентана. В высокотемпературной области снижение адсорбции происходит в обратной последовательности: сначала снижается адсорбция неопентана, затем изобутана, а далее - бутана и CO_2 .

Авторы^{92,93)} объясняют такой характер изменений пористой структуры образованием трехмерной решетки полостей и горл без детализации механизма образования, в которой суммарный объем пор определяется полостями, а его доступность для молекул разного размера - горлами. Изменения размеров горл отстает от изменений объема полостей на начальной стадии пиролиза и опережают - на заключительной, где спекание начинается с уменьшения размера горл. Отсутствие гистерезиса на

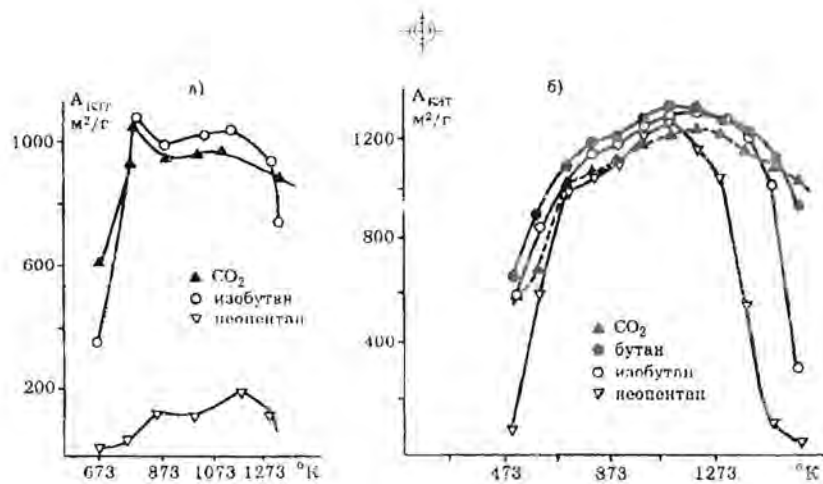


Рис. 26 Изменения поверхности, доступной для молекул разного размера в ходе пиролиза сарана (а) и ПВДХ (б) по данным⁹².

изотермах адсорбции свидетельствует о том, что размер полостей не превышает 1.5 нм, но эти полости могут выявляться методами малоуглового рассеяния и электронной микроскопии [48] (обнаруженный и⁹⁰) гистерезис изотерм адсорбции на некоторых коксах из сарана, явно свидетельствующий об образовании решетки полостей и горл, будет рассмотрен ниже).

Остановимся более детально на изменениях объема частиц кокса (внешнего объема частиц V) и объема пор внутри частиц.

Обозначим массу и объем высушенного и отвержденного исходного материала как m_0 и V_0 . Здесь V_0 включает объем пор и твердой фазы. Массу и объем полученного кокса обозначим как m и V , соответствующие плотности твердой фазы как ρ_0 и ρ , кажущиеся плотности как δ_0 и δ , пористость как ϵ_0 и ϵ , удельный объем пор, отнесенный к массе, как V_{Σ} и $V_{\Sigma,0}$.

Из определения кажущейся плотности как $\delta_0 = m_0/V_0$ и $\delta = m/V$ с учетом выхода кокса $\beta = m/m_0$ получим

$$\delta = \delta_0 \beta / f_v \quad (71)$$

где $f_v = V/V_0$ - коэффициент изменений суммарного объема (гранулы, макрочастицы, изделия и т.д.), причем $f_v > 1.0$ при набухании гранулы или осаждении значительных количеств углерода на внешней поверхности, $f_v < 1.0$ при объемной усадке или поверхностном обгаре. Используя соотношение типа $\epsilon = (1 - \delta/\rho)$,

получим

$$f_v = f_{v,s}(1 - \epsilon_0)/(1 - \epsilon), \quad (72)$$

где $f_{v,s} = \rho_0 \beta / \rho$ - коэффициент изменений объема твердой фазы, не зависящий от пористости.

Подстановка (71) в уравнение (23) дает

$$V_{\Sigma} = f_v \beta \delta_0 - 1/\rho = (f_v/\beta) |V_{\Sigma,0} + 1/\rho_0| - 1/\rho \quad (73)$$

Пористость кокса $\epsilon = 1 - \beta/\rho$ может быть также определена уравнением

$$\epsilon = 1 - \delta_0 \beta / \rho f_v = 1 - (f_{v,s}/f_v)(1 - \epsilon_0) \quad (74)$$

Далее можно получить уравнение для средней плотности ρ_y удаляемой при пиролизе твердой фазы, выраженной как отношение изменений массы к изменениям объема твердой фазы

$$\rho_y = (m_0 - m)/(m_0/\rho_0 - m/\rho) = \rho_0(1 - \beta)/(1 - f_{v,s}) \quad (75)$$

Заменяя ρ на ρ_y в уравнении (73), получим

$$V_{\Sigma} = f_v \cdot V_{\Sigma,0}/\beta + (f_{v,s} - 1)\beta\rho_0 + (1 - \beta)/\beta \cdot 1/\rho_y \quad (76)$$

При отсутствии усадки ($f_v = 1.0$) уравнение (69) преобразуется в

$$V_{\Sigma,max} = V_{\Sigma}/\beta + [(1 - \beta)/\beta]/\rho_y \quad (77)$$

В случае ПВДХ $\rho_0 = 1.4$ г/см³, $\rho = 2.0$ г/см³, $\beta = 0.247$ г/г,⁷⁴ подстановка этих значений в (73) при $V_{\Sigma,0} = 0$ дает 2.40 г/см³. Эта величина существенно превышает результаты всех известных измерений (максимальная величина $V_{\Sigma} = 0.62$ см³/г получена в⁹⁰). Действительно, для приведенных значений параметров $f_{v,s} = 0.173$, при $V_{\Sigma} = 0.6$ см³/г величина коэффициента усадки $f_v = 0.38$, при $V_{\Sigma} = 0.41$ см³/г, соответственно, $f_v = 0.315$. В⁸⁴ приведены геометрические размеры таблетки из ПВДХ до и после пиролиза, при $\beta = 0.247$ г/г и $V_{\Sigma} = 0.41$ см³/г полученная из геометрии таблетки величина $f_v = 0.34$, т.е. близка вычисленной. Следовательно пиролиз ПВДХ сопровождается почти трехкратным (равным f_v^{-1}) уменьшением объема.

По⁸⁵ объемные изменения происходят в ходе всего процесса пиролиза ПВДХ, причем объем таблетки уменьшается пропорционально степени превращения. На начальной стадии пи-

ролиза (при $\beta > 0.5$) размер образующихся пор настолько мал, что они недоступны при 87 К для молекул аргона (но отмечены аномалии при измерении плотности по He, которые могут быть объяснены некоторой адсорбцией He при 293 К в образующихся ультратонких микропорах). Далее с ростом степени превращения начинается заметная адсорбция Ar, доступный объем увеличивается прямо пропорционально степени разложения и при полном превращении достигает $0.41 \text{ см}^3/\text{г}$, что практически совпадает с объемом, доступным для N_2 ($0.43 \text{ см}^3/\text{г}$), (77 К), а также н-пентана, бензола, толуола, бутена (293 К, $0.42\text{-}0.43 \text{ см}^3/\text{г}$). Молекулярно-ситовые свойства проявляются только при переходе к тетраэтилметану (доступный объем $0.27 \text{ см}^3/\text{г}$, но адсорбционное равновесие в этом случае устанавливается более чем за 6 суток), адсорбция α -пинена в этих условиях пренебрежимо мала.

Значительная объемная усадка - характерная особенность пиролиза терморезистивных материалов, объясняющая возможность широких вариаций текстуры получаемых из них коксов. В качестве еще одного примера рассмотрим результаты Плаченова с соавт.⁹⁵⁾, исследовавших коксы из промышленной фуриловой смолы ФЛ-2. Эта смола является продуктом аутополиконденсации фурилового спирта и состоит из линейных молекул, в которых фурановые ядра связаны метиленовыми мостиками. При нагревании в присутствии кислых катализаторов смола отверждается с образованием жесткой пространственно-сетчатой структуры резита³³⁾. В таблице 12 приведены некоторые экспериментальные результаты⁹⁵⁾, полученные при отверждении этой смолы 2% бензосульфоновой кислотой с последующей выдержкой при 473 К (далее «исходный образец»), а затем - при 673-1273 К. Значения кажущейся плотности δ определялись по ртути, пикнометрической ρ по CH_3OH . Приведены также значения удельного объема пор в диапазоне радиусов $0.22\text{-}3.0 \text{ нм}$ ($V_{<3}$) и в диапазоне $3\text{-}3 \cdot 10^4 \text{ нм}$ ($V_{>3}$), а также рассчитанные по уравнениям (23) и (76) значения V_{Σ} , f_v и параметра $V_{\Sigma}/V_{\text{макс}}$, где $V_{\text{макс}}$ определялась по уравнению (75) при $f_v=1,0$ (в данном случае V_{Σ} и $V_{\text{макс}}$ имеют смысл расчетных объемов пор, доступных для CH_3OH , т.к. при их вычислении использованы значения $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$).

Таблица 12. Текстурные характеристики коксов из фуриловой смолы по данным⁹⁵⁾

T, К	β г/г	δ г/см ³	ρ г/см ³	$V_{>3}$ см ³ /г	$V_{<3}$ см ³ /г	f_v	$V_{\Sigma}^{\text{CH}_3\text{OH}}$	$V_{\Sigma}/V_{\text{макс}}$
0	1.0	1.26	1.37			1.0	0.064	1.0
673	0.80	1.16	1.40	0.06	0.14	0.869	0.148	0.533
773	0.68	1.15	1.41			0.745	0.160	0.349
873	0.63	1.16	1.52	0.06	0.22	0.684	0.204	0.339
973	0.57	1.10	1.64			0.653	0.299	0.382
1073	0.56	1.20	1.69	0.08	0.26	0.587	0.241	0.292
1173	0.53	1.19	1.57			0.561	0.203	0.236
1273	0.52	1.20	1.42	0.108	0.07	0.546	0.129	0.157

По данным⁹⁵⁾ коксы до $T < 973$ рентгеноаморфны, при $T > 973$ определены значения d_{002} , изменяющиеся в диапазоне $0.354\text{-}0.364 \text{ нм}$. Полученные коксы проявляют молекулярно-ситовые свойства: объемы, доступные для адсорбции паров воды и CH_3OH , существенно больше доступных для C_6H_6 , C_6H_{14} и C_6H_{12} (рис.266).

На рис.27 часть результатов анализа данных⁹⁵⁾ представлена в виде графиков зависимости f_v , V_{Σ} , $V_{\text{макс}}$ и $V_{\Sigma}/V_{\text{макс}}$ от β .

Из рис.27 видно, что изменения доступности объема пор для молекул разного размера подобны показанным на рис.16 и также соответствуют модели решетки полостей и горл. График зависимости $V_{\text{макс}}$ от $(1-\beta)$ отражает гипотетические изменения доступного для CH_3OH объема при отсутствии общей усадки ($f_v = 0.1$), а график V_{Σ} от $(1-\beta)$ - реальные изменения этого объема с точкой инверсии в области $T \sim 973 \text{ К}$. Изменения $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ также характеризуют доступный для CH_3OH объем, точка инверсии по этим данным соответствует $T = 1073 \text{ К}$ (см. табл.12), дальнейшее снижение значений $\rho_{\text{CH}_3\text{OH}}$ объясняет экстремальный вид зависимости $V_{\text{макс}}$ от $(1-\beta)$, т.к. значения $V_{\text{макс}}$ рассчитывались с использованием этих экспериментальных значений пикнометрической плотности. По данным⁹⁵⁾, рентгенографическая плотность образцов, полученных при $T > 873 \text{ К}$, изменяется в диапазоне $2.09\text{-}2.15 \text{ г/см}^3$, т.е. существенно выше пикнометрической и при $T = 1073\text{-}1273 \text{ К}$ практически постоянна ($2.09\text{-}2.11 \text{ г/см}^3$). Вычисленные с учетом этой плотности и δ значения

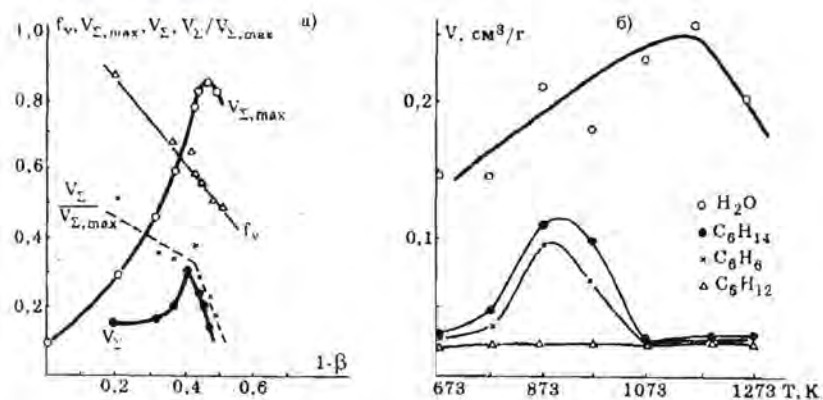


Рис. 27. а) Расчетные значения объема пор, доступных для CH_3OH при наличии объемной усадки (V_{Σ}) и предполагаемом ее отсутствии ($V_{\Sigma,max}$); отношение $V_{\Sigma}/V_{\Sigma,max}$ и коэффициент объемной усадки f_v в зависимости от степени пиролиза ($1-\beta$); б) Предельные адсорбционные объемы, полученные при адсорбции паров воды, гексана, бензола и циклогексана при 293 К (все по данным⁹⁵).

суммарного объема пор 0.359-0.361 cm^3/g существенно превышает объем, доступный как для CH_3OH , так и H_2O (максимальная величина адсорбции H_2O 0.257 cm^3/g). Величина этого объема и его постоянство в области температур 1073-1273 К могут рассматриваться как еще один аргумент, указывающий на сохранение объема полостей в этой температурной области при существенном снижении размера горл. Анализ приведенных в табл. 12 данных показывает, что в этой высокотемпературной области процессы спекания наряду с сужением горл, ведущих в микрополости, приводят к перераспределению пор по размерам, увеличению относительной доли крупных пор с размерами более 3 нм. Но суммарный объем всех доступных пор меньше рассчитанного выше значения 0.36 cm^3/g , т.е. значительная часть объема пор ограничена очень узкими горлами или, возможно, полностью заблокирована в результате спекания.

Возвращаясь к графикам на рис. 27а, дополнительно отметим, что отношение $V_{\Sigma}/V_{\Sigma,max}$, характеризующее относительную усадку объема пор, доступных для CH_3OH , убывает с ростом степени превращения ($1-\beta$), а в точке инверсии изменений объема тангенс наклона графиков увеличивается почти в 5 раз.

Аналогичная объемная усадка характерна и для других терморезистивных материалов. Так, в⁹⁶ исследованы коксы из фенол-формальдегидной смолы, отвержденной аммиаком. При 1123 К величина $\beta = 0.634$ г/г; δ_o и δ равны 0.745 и 1.40 г/ cm^3 , соответственно; расчетная величина $f_v = 0.46$ (снижение объема почти в 2 раза). Объем доступных для CH_3OH микропор в этом случае равен 0.26 cm^3/g , а для бензола - всего 0.01 cm^3/g , плотность $\rho^{H_2} = 2.0$ г/ cm^3 и близка рентгенографической.

Механизмы усадки и формирования пористости могут быть объяснены совместным действием факторов, которые условно разделим на «химические» и «физические».

1. Химические факторы: отщепление низкомолекулярных фрагментов (НМФ) в ходе пиролиза сопровождается образованием новых («сшивающих») связей между остающимися фрагментами при их сближении за счет тепловых флуктуаций (и рассмотренных ниже «физических» факторов). Это приводит к уменьшению расстояния между сохранившимися фрагментами, росту истинной плотности, т.е. к «стягиванию» каркаса с соответствующей объемной усадкой. При этом возможно «оттягивание» в объем элементов каркаса, находящиеся на границе раздела с газом. Соответственно, наличие пор в исходной матрице может сопровождаться ростом их размеров.

Действие «химических» факторов определяется соотношением скоростей реакций дегградации и рекомбинации (см. раздел 3.1.1), плотностью исходного полимерного каркаса, размерами отщепляемых НМФ и подвижностью сохраняющихся фрагментов, а также скоростью нагревания. Усадка под действием подобных химических факторов возможна лишь для терморезистивных материалов, пиролиз которых сопровождается ограниченной деструкцией каркаса.

2. Физические факторы определяются механическими свойствами полимерного каркаса и выделением НМФ.

В некотором диапазоне температур и значений β пиролиз приводит к образованию раствора НМФ в полимерном каркасе, при этом термопластичные материалы переходят в вязко-текучее состояние, а терморезистивные временно приобретают пластические свойства.

Удаление НМФ сопровождается образованием микропустот в объеме полимерного каркаса. В наиболее дефектных участках

возможно образование микропузырьков, заполненных НМФ. При минимальном размере такого пузырька ~ 1 нм и величине поверхностного натяжения $\sigma \sim 1.0$ кДж/м² (см. раздел 1.3) давление газа в пузырьке, определяемое уравнением Лапласа (58) $P = 2\sigma/r$, может достигать 10^6 атм. Действие этого давления на стенки полости приводит к текстурным изменениям, существенно различающим термопластичные и термореактивные материалы.

Образование и относительно свободный рост газовых пузырей в объеме вязко-текучего термопластика приводит к смятию и исчезновению исходной пористости. При выходе газового пузыря на внешнюю поверхность соответствующие полости могут сохраняться только в конце термопластичной стадии при существенно возросшей вязкости материала^{34,35}. При малой вязкости следы от пузырей могут исчезать полностью. В результате для коксов из термопластичных материалов характерна низкая удельная поверхность, наличие преимущественно крупных пор, (в том числе не связанных с внешней поверхностью), оставшихся как следы пузырей, образовавшихся в конце термопластичной стадии, а также отсутствие генетической связи с исходной текстурой³⁵.

Для пиролиза термопластичных материалов характерно не набухание, а усадка даже в диапазоне проявления пластичности. Эту особенность в условиях возможного образования множества газовых микропузырьков можно объяснить тем, что находящиеся между пузырьками участки уплотняются под воздействием капиллярного давления в пузырьках. Это локальное уплотнение фиксируется трехмерной «сшивкой» соответствующих фрагментов, приводит к возрастанию локальных значений модуля упругости, что препятствует дальнейшей деформации полимерного каркаса и росту газовых пузырей.

Стенки таких пузырей (микрополостей) образованы элементами каркаса с разной степенью связности и упорядоченности. Далее можно допустить, что возрастающее давление газа может раздвигать фрагменты, связанные, например, лишь ван-дер-ваальсовскими силами с образованием узких щелей (горл), соединяющих соседние полости. В результате образуются кластеры из взаимосвязанных микрополостей, выравнивание газового давления в которых может сопровождаться изменением формы и

числа полостей, смыканием части «горл» и другими релаксационными явлениями, определяемыми локальными условиями механического равновесия. Когда число микрополостей и их суммарная пористость превысят порог перколяции (см. раздел 1.5), газ покидает объем частиц, что вновь изменяет условия механического равновесия и сопровождается соответствующими релаксационными процессами. Естественно, часть газа покидает объем до образования единого кластера пор за счет диффузии через каркас или при образовании кластеров вблизи внешней поверхности.

Рост крупных пузырей при пиролизе термореактивных материалов по-видимому, возможен лишь при наличии замкнутых полостей в исходном материале или образовании таких полостей в наиболее дефектных (малосвязных) зонах, например, на границах между отдельными окристаллизованными участками (УКО).

Происходящие локальные уплотнения и релаксационные процессы также позволяют объяснить возможность усадки за счет «физических» факторов, а также существенно способствуют усадке за счет «химических» факторов. В рассмотренных выше экспериментальных примерах пористость коксов превышала порог перколяции. Однако, при малых степенях превращения объем изолированных, т.е. практически недоступных для адсорбатов полостей может быть достаточно велик. Это позволяет объяснить, например, результаты Дасея и Баррадоса⁸⁶, согласно которым в ходе пиролиза ПВДХ пористое пространство становится доступным для Ar только при больших степенях превращения (более 50%), доступность для He проявляется при меньших степенях превращения, а для более крупных молекул - лишь при дальнейшем уширении горл-связей между полостями. В высокотемпературных условиях структурные перестройки I и начала II стадии по схеме Оберлина (рис. 23) сначала уменьшают размер горл и лишь при более высоких температурах - объем и размер полостей (рис. 25, 26). Вернемся теперь к рассмотренным выше результатам Эверетта, Адамсона с соавт.⁸⁸, где в особых условиях пиролиза сарана получены образцы, дающие изотермы адсорбции с капиллярно-конденсационным гистерезисом, явно свидетельствующим об образовании решетки из горл и полостей достаточно большого размера (рис. 28).

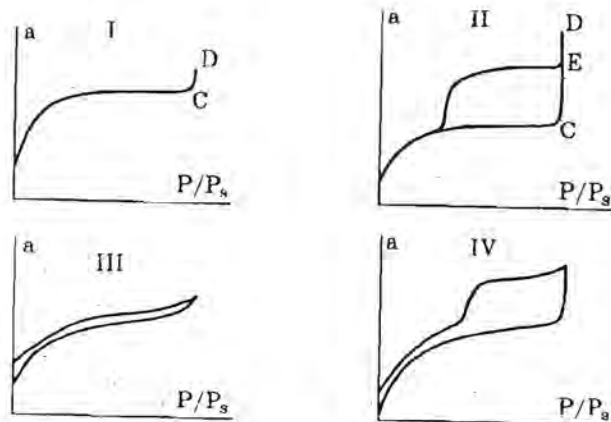


Рис. 28 Характерные типы изотерм адсорбции на продуктах пиролиза сарана по данным⁸⁸⁾.

В этой работе проводился двухстадийный пиролиз сарана в виде тонких волокон или порошка (далее в таблицах - F и P соответственно). На I стадии до потери веса на 50% при температурах 431-452 К (последняя равна температуре «плавления» сарана). Эта стадия, в зависимости от T и дисперсности сарана, продолжалась 24-140 часов (25 часов при 452 К и 140 часов - при 431 К). На II стадии температура повышалась до 1033 К за 12 часов с такой же по продолжительности выдержкой при предельной температуре.

Характерный вид изотерм адсорбции показан на рис.28, часть экспериментальных данных приведена в табл.13.

Все изотермы адсорбции на волокнах относятся к типу I на рис. 28 и не зависят от режима проведения I стадии. Но для порошкообразных образцов тип изотермы и ширина петли гистерезиса зависят от режима I стадии, причем ширина гистерезиса снижается по мере приближения к $T_{пл}$. Для обр. P 165 гистерезис изотерм адсорбции бензола дополнительно исследован методом сканирования. Десорбционные ветви, полученные после неполного насыщения, как и адсорбционная ветвь, полученная после неполной десорбции, параллельны главным ветвям петли гистерезиса (рис. 28). Совокупность этих результатов показывает, что при пиролизе порошкообразного сарана образуется до-

полнительная решетка полостей и горл с размером полостей ~50-100 нм (заполнение при $P/P_0 \sim 1.0$) и размером горл 1-2 нм. Кроме того, во всех случаях образуется обычная решетка тонких пор (догистерезисная область) с входами порядка 0.4-0.5 нм.

Таблица 13. Адсорбционные характеристики коксов из сарана по данным⁸⁸⁾ (объем в см³ жидкой фазы/г)

адсорбат	адсорбция в точке изотермы С						адсорбция в области изотермы СД		
	волокна			порошки			порошки		
	F158	F167	F178	P165	P171	P179	P165	P171	P179
азот	0.407	0.398	0.400	0.409	0.400	0.463	-	-	-
C ₆ H ₆	0.369	0.372	0.370	0.388	0.377	0.438	0.345	0.084	0.012
n-гексан	0.379	0.380	0.382	0.391	0.380	0.446	0.344	0.084	0.011
циклогексан	0.323	0.317	0.327	0.330	0.317	0.385	0.345	0.083	0.012
2-2 диметилбутан	0.301	0.082	0.300	0.338	0.312	0.402	0.246	0.067	0.010
i-октан	-	-	-	0.339	0.313	0.401	0.190	0.065	0.008

Таблица 14. Характерные типы изотерм адсорбции на коксах из порошкообразного сарана по данным⁸⁸⁾, см. рис.28.

адсорбат	тип изотермы на образце		
	P 165	P 171	P 179
C ₆ H ₆	2	2	1
C ₆ H ₁₄	2	2	1
C ₆ H ₁₂	4	4	3
2-2 диметилбутан	4	4	3
n-октан	4	4	3

Номера образцов в таблице 13, 14 и на рис. 28 соответствуют: F - волокно, P - порошок, цифра - температура I стадии пиролиза в °С.

Авторы⁸⁸⁾ объясняют полученные результаты тем, что исходные порошки сарана имели некоторую начальную закрытую пористость, обусловленную промежутками между нерегулярно ориентированными окристаллизованными зонами («первичными частицами»). В волокнах, полученных экструзией расплава,

полимерные цепи ориентированы вдоль оси волокна и поры между ними отсутствуют.

Оценка «первичной» (догистерезисной) пористости ϵ_1 по уравнению (23) при $V_{\Sigma 1} = 0.4 \text{ см}^3/\text{г}$ и $\rho = 2.0 \text{ г/см}^3$ дает $\epsilon_1 = 0.44$; оценка «вторичной» (область гистерезиса) пористости ϵ_2 при $\Sigma_2 = 0.46 \text{ см}^3/\text{г}$ и $\delta_1 = \rho(1 - \epsilon_1) = 1.11 \text{ г/см}^3$ дает $\epsilon_2 = 0.34$. Величина ϵ_2 превышает порог перколяции, недоступность соответствующих пор в исходных образцах указывает на их отсутствие или малое количество, т.е. пористость ϵ_2 в основном возникает в ходе пиролиза. В соответствии с проведенным выше анализом формирования текстуры при пиролизе терморезистивных материалов, крупные полости с пористостью ϵ_2 могли возникнуть в местах пониженной локальной связности между первичными «кристаллитами» сарана, а на пластичной стадии «вырасти» до соответствующих относительно больших размеров. Плавление сарана устраняет эти локальные неоднородности и поэтому повышение температуры I стадии приводит к снижению вклада такого механизма. Отметим, что одновременно с уменьшением ширины петли гистерезиса (табл. 13) наблюдается явная тенденция роста значений ϵ_1 , т.е. пластические деформации полимерного каркаса, частично реализуемые на увеличение пористости ϵ_2 , с ростом температуры I стадии реализуются на увеличение пористости ϵ_1 . В целом такое объяснение согласуется с предложенным авторами⁸⁸⁾, но дополнительно подтверждает и предложенные выше механизмы формирования текстуры при пиролизе.

В заключение данного раздела кратко остановимся на коксовании антрацитов. В таблице 15 приведены некоторые результаты⁴⁵⁾, полученные при коксовании типичных антрацитов из Пенсильвании при 1273 К в N_2 . Удельная поверхность измерялась при адсорбции азота при 77 К или CO_2 при 195 К (A_{N_2} и A_{CO_2} , соответственно) с расчетами на основе метода БЭТ. В таблице также даны значения остаточного содержания кокса β , плотность ρ_{He} , коэффициент объемной усадки f_v (расчет по уравнению (73)), а также пористости ϵ и среднего размера частиц (о.к.р. по уравнению Шеррера). Потери веса рассчитывались по выделению H_2 и CH_4 .

Исходный антрацит и полученные из него коксы проявляют явные молекулярно-ситовые свойства ($A_{\text{CO}_2} \gg A_{\text{N}_2}$), причем доступная для N_2 и CO_2 поверхность снижается уже при 773-973 К,

хотя пористость ϵ , доступная для He, (расчет по уравнению (23)) сохраняется практически до 1273 К. Дальнейшее повышение температуры снижает и размер горл пор, доступных для He. Так, энергия активации диффузии He после обработки при 1473 К равна 5.0 кДж/моль, а после обработки при 1673 К увеличивается до 18.41 кДж/моль (для диффузии H_2 , соответственно, 23.4 кДж/моль после 1673 К и 35.6 кДж/моль после 1973 К, все данные - для антрацита I.). Дополнительно в работе приведены значения энергии активации диффузии Ar: 20.5 кДж/моль после 773-973 К, 22.6 кДж/моль после 1073 К и 23.8 кДж/моль после 1173 К.

Таблица 15. Изменения текстуры при пиролизе антрацита (по данным⁴⁵⁾).

T, К	β г/г	уд. поверхн. м ² /г		ρ_{He} г/см ³	ϵ	f_v	о.к.р. нм
		A_{N_2}	A_{CO_2}				
I антрацит st. Nicholas, 94.0% C, 9.1% золы, 4.5% летучих							
исх	1.0	32.3	220	1.66	0.106	1.0	1.56
973	0.96	24.9	215	1.73	0.142	0.95	1.08
1073	0.94	9.6	198	1.80	0.165	0.94	1.08
1173	0.91	5.1	104	1.86	0.161	0.91	1.11
1273	0.87	3.7	23.6	2.08	0.226	0.87	1.30
II антрацит Dogrance, 92.7% C, 9.9% золы, 5.8% летучих							
исх	1.0	34.2	215	1.63	0.221	1.0	1.80
773	0.992	38.8	235	1.64	0.177	0.907	1.58
873	0.958	23.4	250	1.65	0.139	0.831	1.32
973	0.948	10.2	273	1.79	-	-	1.13
1073	0.932	6.8	187	1.85	0.152	0.753	1.52
1173	0.954	1.0	25.9	2.06	0.187	0.734	1.30

Совокупность этих результатов, а также данных⁹⁷⁻⁹⁹⁾ указывает на то, что трансформации текстуры при пиролизе антрацитов принципиально не отличаются от характерных для других терморезистивных материалов. Некоторым отличием является лишь ярко выраженная микропористость уже исходных антра-

цитов⁹⁹). В высокотемпературной области происходит спекание, начинающееся с уменьшения размера горл, лимитирующих доступность пористого пространства, уменьшение объема полостей требует существенно более высоких температур.

3.2 Стадия активации коксов и полукоксов

На этой стадии кокс подвергается обработке, обеспечивающей развитие пористой структуры путем селективного удаления части углерода и сопутствующих компонентов. Активация проводится при 773-1273 К в потоке газообразного окислителя (обычно - пары воды, CO_2 , воздух, их смеси и т.д.) или под действием введенных в исходный материал минеральных катализаторов¹⁻⁶). Происходящие процессы в любом случае связаны с химическими превращениями, поэтому вместо иногда применяемых терминов «физическая» и «химическая» активация⁵), будем называть их, соответственно, парогазовой активацией и активацией в присутствии минеральных катализаторов.

3.2.1 Парогазовая активация

Взаимодействие кокса с газообразными окислителями в условиях активации приводит к селективному окислению и удалению части углерода в виде газообразных продуктов. Одну из важных характеристик процесса активации - степень обгара γ , определим как отношение $(m_0 - m)/m_0$, где m_0 - исходная, m - конечная масса продукта; при отнесении к массе деминерализованного кокса ту же величину будем обозначать γ' . Для анализа изменений текстуры при активации также применимы уравнения (71-77), в которых величина параметра β должна быть заменена на $(1-\gamma)$.

Вопросам окисления различных форм углерода посвящена обширнейшая литература, сошлемся лишь на обзоры^{3-7, 100, 105}). Известно, что при прочих равных условиях скорость окисления базисной грани графита на порядок ниже скорости окисления «торцевых» граней¹⁰¹) (в 17-26 раз по^{106, 107}), причем при $T < 1273$ К с кислородом взаимодействуют почти исключительно «зигзагообразные» грани ($10\bar{1}1$)^{104, 107}). Еще более реакционно способны различные дефектные и разупорядоченные участки, зоны сосредоточения sp^3 форм углерода или связанного кислорода.

Различия в активности столь велики, что окисление саж с относительно упорядоченной внешней оболочкой и рыхлой сердцевинной может приводить к образованию полых сфер⁹⁷).

Во многих работах, например^{108, 109}) принималось, что наиболее реакционной форме соответствует аморфный углерод, а инертной - его окристаллизованные формы. Однако, с современной точки зрения^{76, 77}) весь углерод кокса находится в графеновых слоях (sp^2 гибридная форма) или в местах их стыков (sp^3 гибридная форма), отдельная фаза «аморфного» углерода отсутствует. С этих позиций и будем рассматривать механизмы развития текстуры при активации.

В¹¹⁰) сопоставлена графитизирующая активность O_2 , H_2O и CO_2 в кинетической области при 1073 К и парциальном давлении 0.1 атм. Для приведенной последовательности окислителей получено соотношение констант реакции $10^4:18:1$, энергии активации равны, соответственно 117, 169 и 279 кДж/моль (по¹¹) для того же ряда $10^5:3:1,0$. Из-за таких различий кинетики и энергии активации на практике активацию воздухом проводят обычно при 623-723 К, парами воды - 1123-1173 К и в токе CO_2 - при 923-1023 К^{5, 6}).

Несмотря на различия детальных химических механизмов действия различных окислителей¹⁰¹⁻¹⁰⁵), одинаковая степень активации может приводить к близким результатам^{77, 112, 113}). Для иллюстрации в табл. 16 приведены данные¹¹²) по активации порошка сарана в CO_2 (1103 К), в O_2 (573 К) и на воздухе (698 К) до близких γ . Дополнительно в таблице даны значения степени объемной усадки f_v , рассчитанные по уравнению (73), где величина $\beta = 1-\gamma$, суммарного объема пор V^{He} , доступных для He (расчет по уравнению (23)), остальные численные значения взяты из работы¹¹²).

Из таблицы видно, что при $\gamma < 0.2$ активация в CO_2 и в O_2 приводит к близким результатам. Однако, текстура ПУМ, полученных при больших обгарах, существенно различается. Например, в области $\gamma \sim 0.60-0.64$ при активации в CO_2 образуются ПУМ с большим объемом пор и поверхностью, которые снижаются почти в два раза при активации на воздухе. Высокая степень активации на воздухе (или в O_2) сопровождается значительным уменьшением размера частиц (см. параметр f_v в табл. 16), что в данном случае обусловлено больше сгоранием припо-

верхностного слоя, чем усадкой, и активация в CO_2 при более высоких температурах сопровождается гораздо меньшими объемными изменениями.

Таблица 16. Текстуальные характеристики ПУМ, полученных активацией сарана в¹¹².

активация	γ	плотность г/см ³		удельная поверхность м ² /г		объем пор см ³ /г		изме- нение объема
		δ_{H_2}	ρ_{He}	A_{CO_2}	A_{N_2}	V_{He}	V_{Ma}	
исходный	0.00	1.18	2.18	760	880	0.389	0.032	1.0
CO_2	0.196	0.99	2.18	1160	880	0.551	0.029	0.96
CO_2	0.383	0.79	2.18	1790	920	0.807	0.066	0.92
CO_2	0.604	0.57	2.22	2510	820	1.304	0.106	0.82
O_2	0.180	1.07	2.18	1160	850	0.476	0.021	0.91
воздух	0.486	0.88	2.22	1480	720	0.686	0.038	0.69
воздух	0.638	0.93	2.22	1250	680	0.625	0.038	0.46

* V_{Ma} - поры диаметром более 30 нм.

В общем случае глубина зоны активации определяется соотношением скоростей реакций и тепло-массообмена¹¹⁴. Внешнедиффузионный режим приводит к выгоранию лишь поверхностного слоя без существенного развития пористости (см. последние две строки табл. 16). Оптимальным является кинетический режим проведения реакций, обеспечивающий более равномерную активацию в объеме зерна. Глубина зоны реакции в общем случае может быть оценена по величине модуля Тиле^{114,115}. Учитывая ультрамикropористую структуру многих коксов, возможно проявление молекулярно-ситовых эффектов, связанных с размерами молекул реагентов и продуктов реакции, а также ингибированием зон с ограниченной доступностью продуктами реакции. Более подробно эти вопросы рассмотрены, например, в⁶), где, исходя из молекулярных размеров окислителей, для получения микropористых ПУМ рекомендуется проводить активацию в парах воды (а случаи недостаточного развития микropор объяснены использованием слишком высоких парциальных давлений паров H_2O).

На практике используются все три окислителя и их смеси, несколько чаще - пары воды и CO_2 , возможно, из-за более мягких условий окисления, обусловленных значениями констант скорости.

В оптимальном режиме активации изменения пористой структуры в наибольшей степени зависят от:

а) структуры и текстуры исходного кокса (включая размер частиц);

б) степени обгара γ , а в ряде случаев и от содержания и вида минеральных примесей (в).

При прочих равных условиях скорость окисления и величина удельной поверхности продукта возрастают с уменьшением размера частиц кокса до некоторых предельных значений, определяемых диффузионным сопротивлением и вскрытием замкнутой пористости (в¹¹⁶) обнаружен рост удельной поверхности A в диапазоне размеров частиц кокса 3400-43 мкм и практическое постоянство A в области 43-24 мкм, но объяснение основано на фрактальности поверхности). Повышение суммарной пористости исходного кокса и ее доступности в общем случае способствует протеканию процессов активации во всем объеме^{117,118}, а предварительная карбонизация при температурах спекания увеличивает диффузионное сопротивление и способствует росту обгара у внешней поверхности^{50,119}.

Однако, занижение температуры карбонизации T_k также может быть нежелательным. Проиллюстрируем это на примере. В¹²⁰) исследовалась активация полукокса ($T_k = 773 \text{ K}$) и кокса ($T_k = 1173 \text{ K}$) из бурого угля (ксилита). Удельная поверхность полукокса $A_{\text{CO}_2} = 156 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем доступных для CO_2 пор $V = 0.12 \text{ см}^3/\text{г}$, $\sim 1/3$ объема составляли поры, недоступные для азота, $\sim 1/3$ - размером 0.4-0.5 нм, остальные - размером более 0.5 нм. Кокс из ксилита имел более однородную пористую структуру: $A_{\text{CO}_2} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$, $V = 0.03 \text{ см}^3/\text{г}$, 95% объема соответствовало порам с размерами 0.4-0.5 нм. После активации в O_2 (10% O_2 , 90% Ar , 663 K) до одинакового обгара $\gamma = 0.50$ из кокса получен ПУМ с $A = 700 \text{ м}^2/\text{г}$, из полукокса - с $A = 520 \text{ м}^2/\text{г}$. Кроме того, активация полукокса сопровождалась постепенным развитием микropор, их максимальный объем $V_m = 0.20 \text{ см}^3/\text{г}$ получен при $\gamma = 0.50$ и далее снижался. Микropоры кокса «открываются» при минимальном обгаре (при $\gamma = 0.01$

величина $V_M = 0,20 \text{ см}^3/\text{г}$ достигалась при $\gamma = 0,25$). Эти различия авторы¹²⁰⁾ объясняют более однородной пористой структурой кокса из-за отсутствия ультрамикропор.

В дополнительных экспериментах¹²⁰⁾ при активации до обгара $\gamma = 0,081-0,086$ окислительная смесь заменялась на аргон и образцы прогревались до постоянного веса при 1073 К. В результате из кокса получен продукт с $A = 674 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\Sigma} = 0,35 \text{ см}^3/\text{г}$, из полукокса - с $A = 432 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\Sigma} = 0,21 \text{ см}^3/\text{г}$, причем расчетные значения γ изменялись, соответственно, до $\gamma_k = 0,24$ и $\gamma_{пк} = 0,428$. Это показывает, что при активации полукокса образуется больше потенциально летучих продуктов, дополнительно осложняющих массообмен и снижающих эффективность активации. К этим вопросам еще раз вернемся в конце данного раздела, а сейчас рассмотрим влияние предварительного окисления поверхности.

Скорость окисления на воздухе во многих случаях пропорциональна величине «активной поверхности» A_2 (см. раздел 2.2.5), определяемой содержанием поверхностных кислородсодержащих групп^{6, 121, 122)}, причем по⁶⁾ предварительная хемосорбция O_2 способствует более узкому распределению размеров микропор при использовании разных окисляющих агентов. Например, по³⁶⁾ предварительное окисление битуминозного угля на воздухе при 473 К не только способствовало росту пористости и поверхности кокса, устраняя его набухание, но и при последующей активации в CO_2 приводило к существенному увеличению объема микропор и поверхности (от 300 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$; начальное содержание кислорода увеличилось от 6,5 до 16,4%). Однако, в¹²¹⁾ предварительное окисление кокса из обеззоленного ненабухающего угля (температура 502-602 К, содержание кислорода в диапазоне 2,4-9,1%) с последующей активацией парами воды при 1173 К не привело к заметным изменениям A (например, при $\gamma = 0,7$ значения A_{N_2} изменялись в диапазоне 950-1090 $\text{м}^2/\text{г}$). Следовательно, концепция «активной поверхности» не универсальна, выявление роли хемосорбции кислорода требует дальнейших исследований.

Роль минеральных примесей также неоднозначна¹²³⁻¹²⁵⁾, их действие как катализаторов газификации рассмотрено в разделе 3.3. Эти примеси могут присутствовать и просто как инертные наполнители, что следует, например, из данных¹²⁵⁾, где обеззо-

ливание коксов из целлюлозы, тощих и бурых углей сопровождалось лишь ростом объема макро- и мезопор при малых изменениях размера микропор. По результатам проведенного в¹¹³⁾ исследования 17 углей с начальным содержанием углерода 70,7-93,5% и разной зольностью, удаление минеральных сравнительно мало влияет на активацию углей высокого ранга, но существенно - на угли низкого ранга. Сопоставление удельной поверхности ПУМ, полученных отмывкой до коксования (A_{Oy}), после коксования (A_{Ok}) и после активации (A_{Oa}) дает ряд: $A_{Oy} > A_{Ok} > A_{Oa}$, где измерения поверхности по адсорбции CO_2 и азота показывают усиливающиеся с ростом начального содержания углерода различия (карбонизация в азоте при 1273 К, активация в парах воды при 1183 К).

Рассмотрим теперь типовые изменения текстурных характеристик в ходе активации. В качестве примера на рис. 29 приведены данные Вигмана⁶⁾ для ПУМ, полученных из малозольного торфа после карбонизации в азоте и активации в парах воды при той же температуре в диапазоне 1173-1313 К. Результаты, полученные при 1173 К, показаны сплошными линиями, а при 1313 К - пунктиром. Для удобства анализа все текстурные характеристики отнесены к единице массы исходного кокса. Это

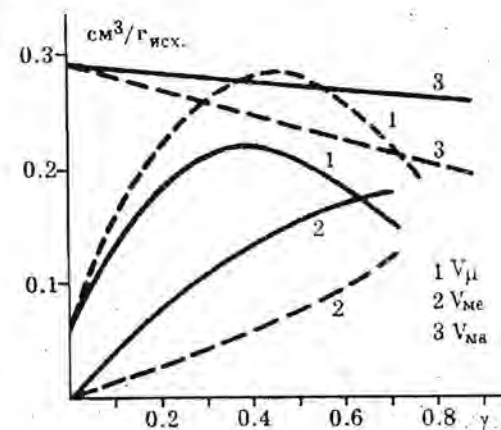


Рис. 29 Изменения объема микро-, мезо- и макропор (отнесенные к массе исходного торфа) в зависимости от степени обгара; сплошные линии - при 1173 К, пунктир - при 1313 К (по данным⁶⁾).

позволяет сразу видеть, например, линейное снижение объема макропор $V_{ма}$, свидетельствующее о поверхностном обгаре. Этот обгар усиливается с повышением температуры, но одновременно увеличивается доля объема микропор $V_{ми}$ и снижается доля мезопор $V_{ме}$. Суммарная величина $(V_{м} + V_{ме})$ в диапазоне значений $\gamma < 0.5$ практически не зависит от температуры.

Качественно подобные зависимости получены и при исследовании продуктов активации других систем^{1-4, 119, 126}. Пример возможного варьирования формы таких зависимостей приведен на рис.30, где представлены данные¹¹⁹, показывающие измене-

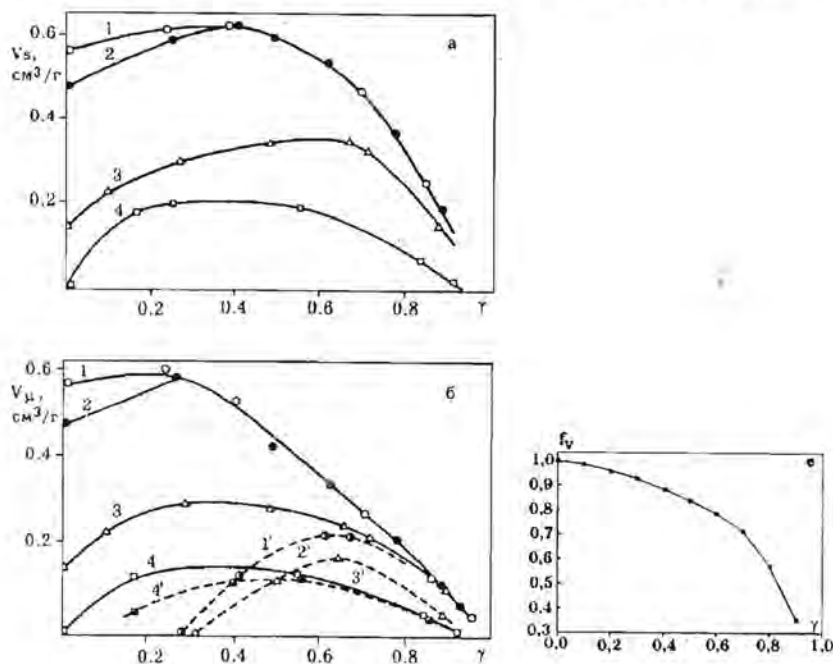


Рис. 30 Зависимость объема пор от степени активации CO_2 ¹¹⁹ для коксов из поливинилхлорид (1 - коксование при $T_k = 1123$ К и активация при $T_a = 1113$ К; 2 - $T_k = 1273$ К, $T_a = 1113$ К), полифурфуролового спирта (3 - $T_k = 1123$ К, $T_a = 1073$ К) и поливинилбензола (4 - $T_k = 1173$ К, $T_a = 1073$ К); а - суммарный объем микро- и мезопор, б - объем ультрамикропор (сплошные линии) и супермикропор (пунктир), с - изменение коэффициента f_v при активации кокса из полифурфуролового спирта.

ния пористой структуры коксов из поливинилхлорида, поливинилбензола и полифурфуролового спирта, активированных в CO_2 при 1073-1113 К. Данные получены по адсорбции N_2 при 77 К и здесь отнесены к массе продукта, V_s - суммарный объем мезо- и микропор (рис.30а), на рис.30б отдельно показаны изменения объема ультратонких и более широких микропор, рассчитанных по двухконстантному уравнению ТОЗМ (41). Видно, что в области обгаров $\gamma < 0.3$ преимущественно развиваются ультрамикропоры, в области $0.3 < \gamma < 0.7$ - более широкие микропоры, дальнейший обгар приводит к преобладающему росту мезопор. Рассчитанные по приведенным в¹¹⁹ значениям кажущейся плотности δ зависимость f_v от γ для полифурфуролового спирта показывает снижение объема частиц в ходе активации, наиболее существенное в области $\gamma > 0.7$. В работе приведены излишне громоздкие уравнения для расчета таких объемных изменений, которые авторы связывают лишь с поверхностным обгаром. Расчеты по уравнениям (71-77) с заменой β на $1-\gamma$ представляются более обоснованными, а объемные изменения по-видимому, связаны с одновременным действием поверхностного обгара и продолжающейся усадки полимерного каркаса по механизмам, рассмотренным в разделе 3.1.4.

Прямые исследования текстурных изменений при активации широкого набора коксов разного происхождения выполнены с помощью современных методов электронной микроскопии высокого разрешения⁷⁶. На фазоконтрастных снимках при средних значениях γ наблюдались микрощели шириной 0.4-0.6 нм, расположенные между параллельными графенами размером 1-3 нм. Эти щели - результат выгорания отдельных слоев в пачках графенов, сами пачки в большинстве случаев располагались в пространстве разупорядоченно в соответствии с моделью «мятого кома бумаги». При более высоких обгарах размер щелей увеличивался до 0.6-1.25 нм как результат выгорания соседних слоев. Мезопоры образуются как незаполненные дефекты - полости между «мятыми листами» (существовавшие до активации) или как результат выгорания целых пачек гексагонов с наиболее дефектной структурой.

Многообразие возможных изменений размеров микропор и механизмов их образования иллюстрируется на рис.31.

Здесь приведены результаты расчетов^{127, 128} средних разме-

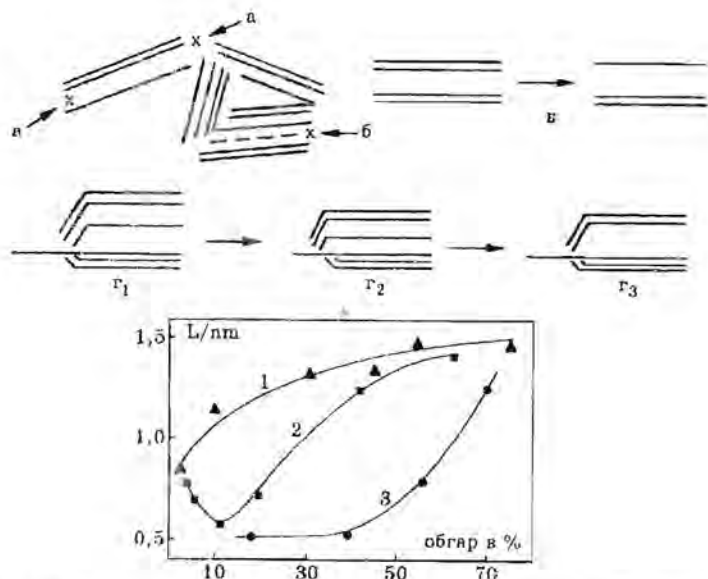


Рис.31 Механизмы образования и роста микропор при газификации: а) деблокировка пор; (х - удаляемая группа); б) выгорание слоя в «пачке» (показан пунктиром); в) - выгорание соседних слоёв (расширение пор); г) коалесценция (спекание) пор с уменьшением (Γ_2) или увеличением (Γ_3) их размера; д) типичные графики зависимости ширины пор от степени обгара γ (по¹²⁷).

ров микропор, основанные на исследованиях активации коксов разного происхождения в CO_2 и парах воды при 1073-1173 К (данные¹²⁸⁻¹³⁰), а также схемы их образования, которые по^{1-3,117,125-130} связаны в конечном итоге с действием четырёх основных механизмов: а) деблокировки пор, существовавших в исходном коксе; б) создания новых пор в результате выгорания отдельных наиболее дефектных графенов; в) расширения пор за счёт окисления соседних слоёв; г) спекания, сопровождающегося сначала уменьшением эффективного размера пор, а затем - его увеличением за счёт коалесценции пор по механизмам II и III стадий высокотемпературного спекания, рассмотренным в разделе 3.1.3.

Действие механизма «а» может приводить к резкому росту объёма микропор V_m при малых γ . Такая ситуация рассмотрена выше при анализе данных¹²⁰ по активации кокса из торфа: при

$\gamma = 0.01$ объём V_m увеличивается от 0.03 до 0.20 $\text{см}^3/\text{г}$, а при дальнейшем обгаре до $\gamma=0.25$ возрастает всего до 0.27 $\text{см}^3/\text{г}$. Вторая стадия обгара в этом случае может определяться действием механизмов «б» и «в», где приращение V_m , отнесённые к исходной массе кокса ($V_m \text{ см}^3/\text{г}$ продукта = $(1-\gamma) V_m \text{ см}^3/\text{г}$ кокса), должны быть пропорциональны γ/ρ_y , где ρ_y - плотность удаляемой твердой фазы (возрастающая в ходе активации). Для рассматриваемого случая соответствующая оценка даёт значение $\rho_y = 1.39 \text{ г}/\text{см}^3$. Действию механизмов «б» и «в» также соответствуют начальные участки графиков роста V_m на рис.30 и 31. Профили кривых на рис.31д (при увеличении объёма микропор с ростом γ) соответствуют механизмам «а» и «б» - начальная часть кривой 3, механизму «в» - кривая 1, механизму «г», а далее «г» и «в» - кривая 2.

Для анализа изменений текстуры в ходе активации предложен ряд математических моделей (см. например,^{108,109,131-135}). Эти модели, как правило, базируются на спорных допущениях, но тем не менее во многих случаях дают не только удовлетворительное качественное описание, но и позволяют по результатам одного исследования предсказывать текстурные трансформации при варьировании режима, значений γ и т.д. Так, например, модель Ковалача¹³² базируется на исходном распределении объёмов по эффективным размерам пор (определяется экспериментально). Пористое пространство представляется изотропной системой случайно расположенных непересекающихся цилиндрических капилляров разной длины и радиуса без закрытой начальной пористости. Изменения текстуры рассчитываются при допущении равной скорости приращения всех объёмов. Далее эта модель усовершенствована Хартом с соавт.¹³³ с учётом процессов спекания, и в¹³⁴ - введением бидисперсного распределения пор (рост микропор при малых изменениях в области мезо - макропор). В¹³²⁻¹³⁴ даны примеры успешного использования этих моделей для описания процессов активации в кинетической области. Модели^{131,135} также основаны на чрезмерно упрощённой геометрии кокса, как и другие известные подходы, игнорируют роль поверхностных функциональных групп (в том числе, например, предокисление) и другие неоднородности поверхности, текстуры и структуры, связанные с условиями проведения предшествующих стадий синтеза кокса.

Среди наиболее существенных факторов, влияющих на результаты активации кокса, которые весьма желательно учитывать при моделировании, - максимальная температура и продолжительность предварительной термообработки кокса. Этот фактор подробно исследован Фриманом и Маршем¹²⁶⁾ на примере коксов из лигнита (бурого угля), ПВДХ и полифурфурилового спирта (ПФФС).

В таблице 17 приведены данные¹²⁶⁾ для углей из ПВДХ, которые карбонизовались при 1123 К с последующей термообработкой при 1123-2673 К, затем активировались в CO_2 при 1103-1133 К и далее обрабатывались при 1123-2673 К в инертной среде. Текстуальные характеристики определялись по адсорбции CO_2 при 273 К и адсорбции азота при 77 К; изотермы адсорбции CO_2 анализировались по уравнению ДР (39) с расчётом удельной поверхности A_{CO_2} и параметра В (см. уравнение (40)). В таблицах, приведенных ниже, вместо параметра В даны значения характеристической энергии адсорбции E_0 , вычисленные по уравнению (40) ТОЗМ, которые в общем случае обратно пропорциональны среднему размеру микропор (см. уравнения (44-46)). Величина доступной для азота поверхности A_{N_2} в¹²⁶⁾ рассчитывалась по величине адсорбции a_b в точке перегиба изотермы, которая близка ёмкости монослоя a_m , определяемой методом БЭТ.

В таблице 18 приведены результаты аналогичных экспериментов для углей из лигнита, а в таблице 19 - углей из полифурфурилового спирта.

Величины γ в скобках - см. примечание к табл. 17. Значения A_{N_2} в данной работе определялись приближенным методом, но можно полагать, что они пропорциональны действительно доступной для азота поверхности. Текстуальные изменения в области температур до 800-900°C, например, при карбонизации лигнита (табл. 18), в целом соответствуют рассмотренным ранее и приведены лишь для иллюстрации без дополнительного обсуждения. Остановимся подробнее на трансформациях в высокотемпературной области.

Из таблицы 17-19 следует, что обработка коксов при $T > 900$ -1000°C сопровождается значительным сокращением поверхности, доступной как для CO_2 , так и N_2 (опыты 21, 22, 23 и 26 в табл. 17, область $T > 950$ °C в табл. 18 и 19), которая в случае мик-

Таблица 17. Влияние температуры обработки на характеристики микротекстуры коксов их ПВДХ по данным¹²⁶⁾.

№ обр. по ¹²⁶⁾	Температура, °C		Обгар, γ г/г	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$		E_{CO_2} , кДж/моль
	до активации	после активации		A_{CO_2}	A_{N_2}	
21	1200	-	-	1070	1140	37.4
27	1200	1200	0.26	1050	2000	34.7
22	1600	650	-	650	1220	38.1
28	1600	-	0.29	720	2150	37.2
32	1600	1200	(0.29)*	730	-	35.8
35	1600	1600	(0.29)*	560	-	36.3
23	1800	-	-	630	20	34.7
29	1800	-	0.60	530	1150	42.3
33	1800	1640	(0.60)*	510	830	35.8
36	1800	1800	(0.60)*	240	480	37.4
25	2200	-	-	0	0	-
30	2200	-	0.33	210	880	36.7
34	2200	2200	(0.33)*	69	-	49.9
26	2400	-	-	0	0	-
31	2400	-	0.28	0	-	-

* степень обгара при активации в предыдущем опыте.

ропористых систем пропорциональна объему микропор. В то же время средний размер доступных для CO_2 микропор, который в общем случае обратно пропорционален значениям E_0 (см. уравнения (44-46)), изменяется относительно мало. Так, в случае кокса из лигнита в диапазоне 1000-1400°C удельная поверхность A_{CO_2} снижается почти в 7 раз, а средний размер микропор увеличивается всего на ~30%. Аналогично, в случае кокса из ПВДХ в диапазоне 1200-1800°C почти двухкратное снижение A_{CO_2} и 50-кратное A_{N_2} сопровождается ростом среднего размера микропор менее, чем на 10%. В целом подобные результаты получены и для коксов из ПФФС (см. опыты 37 и 38 в табл. 19).

В свою очередь, активация коксов, полученных после подобной высокотемпературной обработки при сохранении $A_{\text{CO}_2} \geq 100 \text{ м}^2/\text{г}$, сравнительно мало влияет на доступную для CO_2 поверхность (объём) и средний размер микропор, но существенно увеличивает поверхность (объём), доступный для азота (см. опы-

Таблица 18. Влияние температуры предварительной обработки на характеристики микротекстуры коксов из лигнита (бурого угля) по данным¹²⁶⁾.

Температура обработки, °С		Обгар γ , г/г	Удельная поверхность, м ² /г		E_{CO_2} , кДж/моль
до активации	после активации		A_{CO_2}	A_{N_2}	
300	-	-	95	-	32.8
500	-	-	370	-	36.7
700	-	-	470	-	38.8
800	-	-	480	-	39.3
950	-	-	550	-	41.3
1000	-	-	500	-	39.0
1100	-	-	470	-	37.9
1200	-	-	240	-	34.7
1400	-	-	70	-	30.5
1500	-	-	-	-	-
950	1100	0.494	810	1050	34.7
950	1250	(0.494)	780	980	34.4
950	1400	(0.494)	690	910	34.4
950	1700	(0.494)	370	500	36.7
950	1850	(0.494)	220	260	32.6
950	2000	(0.494)	0	0	-
1400	775	0.25	310	300	41.8
1400	1100	(0.25)	290	250	40.2
1400	1400	(0.25)	190	120	37.9
1400	1550	(0.25)	150	70	37.0
1400	1700	(0.25)	65	50	34.0
1400	1850	(0.25)	45	0	28.9

ты 21 и 27; 22 и 28; 23 и 29 в табл.17; опыты 37 и 41; 38 и 42 в табл.19).

Влияние активации на адсорбцию CO_2 ярко проявляется лишь в ситуациях, когда предварительная высокотемпературная обработка кокса приводит к практически нулевым значениям A_{CO_2} , а активация делает часть объема вновь доступным (опыты 25 и 30 в табл.17; 39 и 43; 40 и 44 в табл.19). Последующая высокотемпературная обработка уже активированных образцов вновь сокращает доступность поверхности, причем в этом слу-

Таблица 19. Микротекстурные характеристики углей из полифурфуроилового спирта по¹²⁶⁾

№ обр. по ¹²⁶⁾	Температура, °С		Обгар, γ г/г	Удельная поверхность, м ² /г		E_{CO_2} , кДж/моль
	до активации	после активации		A_{CO_2}	A_2	
37	850	-	-	730	0	35.1
41	850	-	0.29	800	960	36.7
38	1000	-	-	280	0	33.0
42	1000	-	0.34	510	1270	39.5
45	1000	1000	(0.34)	470	-	33.5
39	1200	-	-	0	-	-
43	1200	-	0.49	360	1400	36.7
46	1200	1200	(0.49)	270	-	40.2
40	1400	-	-	0	-	-
44	1400	-	0.33	105	220	32.3
47	1400	1400	(0.33)	0	0	-

чае изменения E_0 (т.е. средних размеров микропор) опять на порядок меньше изменений A_{CO_2} или A_{N_2} . Следовательно, в этих случаях термообработка и газифицирующая активация действуют антибатно и снижение доступности при высокотемпературной обработке частично восстанавливается при последующей активации. Наконец, при более высоких температурах ($T > 2400^\circ C$ для ПВДХ) снижение поверхности и объема пор становятся необратимыми (или для частичного восстановления доступности необходимы гораздо больший обгар при активации).

Фриман и Марш¹²⁶⁾ объясняют полученные результаты тем, что с ростом температуры T образуются всё более плотные системы из-за общего снижения размера пор, аналогичного эффекту гидростатического сжатия пористой губки. Происходит смыкание части горл пор, в результате часть полостей становится недоступной. Этот процесс продолжается и после полного смыкания горл, делая оставшуюся внутреннюю пористость всё менее доступной и для газификации. Температура полного смыкания определяется прочностью поперечных сшивок, т.е. свойствами материала. Активация, приводящая к случайному удалению атомов углерода, сопровождается ростом «шероховатости» поверхности и, следовательно, ростом доступной поверхности и сред-

него размера пор. Высокотемпературная обработка, в свою очередь из-за эффектов типа отжига снижает шероховатость и соответственно, уменьшает доступную поверхность и средний размер пор. При высокотемпературной активации оба фактора действуют одновременно, в результате средний размер пор может как увеличиваться, так и снижаться.

Это объяснение можно дополнить полученными позже результатами^{76,77)}, суммированными на рис. 23. Рассмотренные режимы высокотемпературной обработки в основном соответствуют II и началу III стадий структурных трансформаций, когда начинающийся развиваться переход к структурной упорядоченности естественно сопровождается и перераспределением дефектов, в том числе соответствующих микропорам. Используемый Фриманом и Маршем образ «сжимающейся пористой губки» делает картину текстурных трансформаций при высокотемпературной обработке более наглядной.

Действительно, пористое пространство кокса можно представить решеткой полостей и горл с несколько различающимися средними размерами, где объём и поверхность определяются преимущественно «полостями», а их доступность - «горлами». Попытаемся использовать такую модель для более полного описания рассмотренных выше эффектов.

Выделим характерные типы пор, которые одновременно можно рассматривать как соответствующие структурные дефекты разных размеров: а) плоские (a_1) и клиновидные (a_2) щели между графеновыми слоями (см. рис. 31а;б); б) места неполной стыковки близко расположенных графенов (v_1), разрывы (незаполненные гексагоны) в графенах (v_2), (см. рис.1); в) промежутки между «первичными частицами» (ОКУ, см. раздел 1.2; рис.2).

Структурные деформации при высокотемпературной обработке в первую очередь должны устранять разрывы в графенах (поры типа «в»), а далее - щели типа « a_1 » и перестраивать щели типа « a_2 » в тип « a_1 ». Поры типа «с» могут изменять форму и постепенно уменьшаться в размерах, но исчезают полностью, по-видимому, в последнюю очередь. Рассматривая поведение пор разных типов при активации, отметим, что поверхность пор типа «а» образована преимущественно базисными плоскостями и относительно инертна при активации, а поверхность пор типа

«в» - преимущественно более активными торцами графенов. Однако, поверхность пор типа «с» может проявлять оба типа потенциального поведения при активации.

Так же не совсем однозначно и отождествление «горл» и «полостей» с определенным типом пор. К «полостям» почти бесспорно можно отнести поры типа «с», к «горлам» - типа «в», а также сужения пор типа « a_2 ». Для устранения неоднозначности отнесем все поры типа «а» к «полостям», в этом случае непосредственно связанные с внешней поверхностью плоскощелевидные микропоры типа « a_1 » имеют горла такого же размера, что и полости.

Из приведенного выше определения «объём и поверхность определяются преимущественно полостями» следует, что горла определяют лишь доступность внутреннего объёма, а адсорбционное равновесие устанавливается в полостях. Соответственно, величина A_{CO_2} , A_{N_2} и E_0 характеризуют полости, а не горла. Однако, характерному диапазону приведённых в табл.17-19 значений $E_0 = 35-40$ кДж/моль соответствует полная ширина пор 0.46-0.38 нм (расчёт по уравнению (45), см. раздел 2.2.3.). Адсорбция N_2 в порах такого размера при 77 К обычно сопровождается активированной диффузией (см. раздел 2.2.4). По Бреку¹³⁷⁾ азот при 77 К обратимо сорбируется цеолитом СаА (эффективный размер горл-окон 0.42 нм), но практически не сорбируется из-за чрезвычайно замедленной активированной диффузии цеолитом NaА (размер горл 0.36 нм), а полости цеолита КА уже мало доступны и для CO_2 даже при 273 К (эффективный размер горл 0.33 нм).

Рассчитанный из значений E_0 размер пор может отличаться от «истинного» на 10-20% (см. раздел 2.2.4). Соответственно, проведенные оценки показывают, что в ПУМ и коксах, полученных авторами¹²⁶⁾ в высокотемпературных условиях, средний размер пор находится в «критической» для CO_2 и N_2 области, а размер «горл» может лишь незначительно (на величины порядка 0.01 нм) отличаться от размера «полостей». Это объясняет возможность резкого снижения доступного объема при отсутствии существенных изменений среднего размера полостей, как и невозможность широких вариаций размера пор (или значений E_0). В рассмотренных условиях величина E_0 может только снижаться, но этому препятствуют характерные для высокотемпе-

ратурных условий процессы структурной перестройки, направленные на снижение размера пор.

В свою очередь, окислительная активация ПУМ и коксов приводит к газификации наиболее реакционно способного углерода, находящегося в горлах пор (поры типа «в»), открывая доступ в полости типа «а» и «с», частично образованные менее активным углеродом. Это объясняет рост значений A_{N_2} и A_{CO_2} при $E_0 = \text{Const}$. С повышением температуры обработки доля реакционноспособного углерода снижается, размер горл, а затем и полостей убывает, что существенно снижает эффективность развития микротекстуры при активации.

Подобная схема согласуется с совокупностью рассмотренных выше результатов: выводами^{76,77}) по структурным изменениям при термообработке коксов, изменениям адсорбционных свойств коксов и ПУМ^{85-95,117-120}), влиянии предварительной термообработки кокса на поведение при активации¹¹⁷⁻¹²⁰) и т.д.. Отметим, что при моделировании текстуры коксов и ПУМ решетками полостей и горл характерные средние размеры «полостей» и «горл» могут отличаться незначительно, но тем не менее размер горл определяет доступность внутреннего пространства, а распределение и размеры полостей - величину объема и удельной поверхности.

В заключение данного раздела - о использовании **водорода** в качестве активирующего агента. В¹³⁸) показаны изменения текстуры коксов из битуминозных углей после гидрогенизации в H_2 при 1173 К и давлении 4 МПа. При росте значений степени конверсии γ от 0.4 до 0.8 величина измеренной по адсорбции CO_2 поверхности изменялась в диапазоне 550-380 m^2/g , проходя через максимум 720 m^2/g при $\gamma=0.55$. При этом величина энергетической константы ТОМЗ $E_0^{CO_2}$ снижалась от 10.45 до 8.36 кДж/моль (размер пор 0.7-0.8 нм), поверхность мезо- и макропор возрастала от 5 до 37 m^2/g при снижении среднего размера пор от 130 до 40 нм.

В⁴⁵) низкотемпературная (873 К) газификация ряда микропористых углей в водороде при малых изменениях объема пор повысила эффективность разделения O_2 и N_2 в 40-100 раз. К такому же эффекту приводит и кратковременная обработка в O_2 при 373 К. По⁴⁵) это объясняется разрывом части связей между гексагонами углерода и их реориентацией, влияющей на рас-

пределение пор в диапазоне 0.28-0.38 нм, влияние O_2 объяснено изменением содержания поверхностных функциональных групп, контролирующих размеры «входов» в микропоры, т.е. горл.

3.2.2 Каталитическая активация твердых углеродсодержащих материалов

Наряду с рассмотренной выше термоокислительной активацией, в практике производства ПУМ широко распространены и методы термокаталитической активации¹⁻¹⁰). Введение катализатора позволяет снизить температуру процесса, повысить выход конечного продукта, совместить стадии карбонизации и активации, но требует дополнительного включения стадий пропитки (или смешения) исходного и отмывки конечного продукта, а также решения проблем, связанных с регенерацией катализатора, его возможной возгонкой при активации и т.д..

Активацию проводят в условиях, исключающих по изложенным выше причинам значительную пластификацию исходного материала. Это ограничивает выбор катализаторов и может предопределять их эффективность. Действительно, в обычном гетерогенном катализе транспортирующим флюидом являются газообразные или жидкие реагенты, сам катализатор - твердая фаза. В данном случае для эффективного каталитического воздействия на твердую матрицу с изменяющейся в ходе активации геометрией флюидом должен быть сам катализатор. В оптимальной для большинства случаев ситуации катализатор или его промежуточные формы должны образовывать плав, смачивающий поверхность матрицы или ее участки, которые желательно удалить при пиролизе (отметим, что температура плавления $T_{пл}$ диспергированного катализатора из-за размерных эффектов может существенно снижаться).

Используемые при твердофазном пиролизе катализаторы делятся по механизмам действия на две основные группы:

а) катализаторы Фриделя-Крафтса^{16,139,140}) - преимущественно льюисовского кислотного типа - $ZnCl_2$, $AlCl_3$, H_3PO_4 и др., действующие по механизмам кислотно-основного катализа и применяемые преимущественно в инертной среде;

б) катализаторы окислительно-восстановительного типа, вклю-

чающие металл, способный менять валентность (чаще - в виде солей или оксидов щелочных металлов), применяемые обычно в присутствии газа - окислителя (H₂O, CO₂, воздух)^{101,141}.

Первая группа катализаторов широко используется в реакциях алкилирования - деалкилирования, изомеризации, дегидратации различных углеродсодержащих соединений¹⁶. При пиролизе углей катализаторы этого типа способствуют разрыву алкил-арильных С—С связей и примыкающих к метиленовым группам связей С—О, почти не затрагивая арил-арильные С—С связи¹³⁹. Детальные механизмы до сих пор выявлены недостаточно однозначно. Так, по¹⁴⁰ действие ZnCl₂ обусловлено образованием комплексов H⁺[ZnCl₂OH]⁻, способных уже при 573 К передавать протон брэнстедовским основным центрам углеродсодержащих макромолекул. По¹⁴² ZnCl₂ при температуре до 673 К не активирует молекулярный водород, но катализирует образование карбониль-иона, который и является переносчиком протонов, выделяя их из H₂ (образуется при конденсации полиароматики). По¹⁴³ действительный механизм более сложен, но однозначно связан с экспериментально регистрируемой методом ЭПР стабилизацией свободных радикалов, промотирующих в конечном итоге ход реакций.

Способность образовывать и стабилизировать радикалы при пиролизе углей по данным¹⁴⁴ соответствует ряду ZnCl₂ > ZnCl₂/KCl > SnCl₂ > SbCl₃ ~ AlCl₃ ~ CaCl₂ (663-693 К), низкой активностью обладает и FeCl₃, т.е. наиболее эффективны катализаторы, проявляющие среднюю кислотность по Льюису¹⁴⁴. В условиях реакции при 673-973 К эти катализаторы плавятся, а в присутствии H₂ эффективны как катализаторы трансформации угля в жидкое топливо^{145,146}.

Активация под действием щелочных металлов в присутствии паров воды или CO₂ описывается по Мак Ки¹⁴¹ схемами:



в присутствии CO ₂	в присутствии H ₂ O
2Me + CO ₂ → Me ₂ O + CO	2Me + 2H ₂ O → 2MeOH + H ₂
Me ₂ O + CO ₂ → Me ₂ CO ₃	2MeOH + CO → Me ₂ CO ₃ + H ₂

В¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ предложены схемы реакций, включающие образование поверхностных перекисей. По¹⁴⁸ скорость газификации в парах H₂O углей и коксов, содержащих до 80% углерода, определяется каталитическим действием щелочных и щелочноземельных металлов, а для углей более высокого ранга - числом «собственных» активных поверхностных центров, связанных с дислокациями, гетероатомами и другими дефектами.

Влияние различных добавок на скорость газификации рассмотрено в^{101,141,150}. Для условий пиролиза в азоте при 1033 К активность щелочных металлов усиливается в ряду от лития к цезию, влияние анионов возрастает в ряду: Cl⁻ < SO₄²⁻ < CO₃²⁻ < OH⁻, (но для калия карбонат активнее щелочи)¹⁵⁰. В¹⁵¹ при исследовании газификации в парах воды, при 923 К деминерализованных бурых углей (лигнитов) в присутствии катализаторов, введенных ионным обменом, получен ряд K > Na - Ca > Fe > Mg; другие, основанные на ранних работах ряды активности, приведены в¹⁴¹.

При плавлении катализатора каталитические эффекты должны усиливаться¹⁰¹. Однако, в работах^{152,153} для K₂CO₃ (T_{пл} = 1164 К) в диапазонах 1123-1308 К¹⁵² и 973-1173 К¹⁵³ получены гладкие без изломов аррениусовские графики зависимости активности от температуры, в¹⁵¹ введение CaCO₃ повысило скорость газификации лигнита при 923 К в 10 раз, хотя CaCO₃ не плавится, а разлагается при 1102 К. Тем не менее, эти результаты из-за размерных эффектов нельзя рассматривать как опровержение роли плавления и смачивания, (возможно также плавление не исходных компонентов катализатора, а его промежуточных активных форм).

Идея смачивание - растекание хорошо объясняет, например, изменения текстуры при высокотемпературном (T - 1000 К и выше) окислении базальной грани графита в присутствии металлических катализаторов^{101,154,155}. Частицы катализатора, которые в результате интенсивного взаимодействия в присутствии O₂ смачивают графит, мигрируют по его поверхности, образуя постепенно расширяющиеся каналы. Начальный размер каналов определяется размером частиц, его расширение обусловлено развитием некаталитической газификации, эффектом спилловера и растекания катализатора в результате роста температуры. Такое поведение характерно для Co, Ni, Zn, Pt¹⁵⁵,

Cu и Cd, мигрирующих в случайных направлениях, и V - с преимущественно ориентированной миграцией¹⁰¹). Для частиц катализаторов с ограниченным смачиванием (Fe, Ag, Mn, Ti^{181,155}) характерно образование кратеров, возникающих в результате локального окисления и миграции перпендикулярно базальной грани.

Отметим, что в зависимости от условий окисления и особенностей взаимодействия, катализатор может быть в форме металла, оксида, карбида и т.д.. Тектурные трансформации зависят также от степени дефектности графита, в результате, например, Pb, Mo, Ir, Rh, Ru, Pd, Ni, Mn могут проявлять оба типа поведения¹⁵⁵), математическая модель таких процессов, полезная для анализа свойств нанесенных на уголь металлических катализаторов, предложена Ранисом и Уокером в¹⁵⁵). Для целей данного раздела существенным является локализованность действия подобных катализаторов, а также образование при окислении в их присутствии только мезо- или макропор с размерами, близкими размерам активных частиц.

Действительно, при получении микропористых ПУМ из полифурфуrolа по Маршу и Ранду¹²⁶) введение в качестве катализаторов окисления FeCl₃ или NiNO₃ (~ 0.1%) приводит к дополнительному образованию туннелевидных макропор при малом влиянии на микропористость. Подобные результаты получены ранее Холмсом и Эмметом в¹⁵⁶) при исследовании активации ряда ископаемых углей, импрегнированных оксидами Cr, Fe, Ni, Mo, и позже - в¹⁵⁷) при исследовании углей из древесины, импрегнированных нитратами кобальта и железа (с активацией в CO₂ при 1098 K).

В то же время использование щелочных металлов или кислых льюисовских катализаторов приводит к существенному росту поверхности и микропористости^{1,129,130}). Рассмотрим характерные примеры.

В работе¹⁵⁸), которую можно рассматривать как модельную, исследовано влияние Li, Na, K и AlCl₃ на текстуру кокса из антрацена, полученного при температурах до 2773 K. Удельная поверхность кокса без катализатора - 5 м²/г, в присутствии калия - 381 м²/г (2 моля K на моль антрацена), с AlCl₃ - 449 м²/г (молярное отношение 1 : 1). Введение катализатора увеличивает выход конечного продукта (при 773 K с калием - до 86%, далее

в соответствии с рядом K > Na > Li), а также истинную плотность и кристаллическую упорядоченность.

По данным^{129,159-162}) активные угли, полученные из ископаемых углей, торфа, древесины и целлюлозы, лигнина, косточек плодов и скорлупы орехов при каталитической активации в присутствии щелочных металлов, ZnCl₂ или H₃PO₄, не уступают по адсорбционным (и микротекстурным) характеристикам углям парогазовой активации. Поверхность углей из скорлупы миндаля, активированных в присутствии ZnCl₂ и K₂CO₃ при 873-973 K, по¹⁶²) в 3-4 раза выше, чем при использовании тех же количеств Na₂CO₃ или H₃PO₄. Измеренные по адсорбции азота значения A_{БЭТ} увеличиваются с ростом содержания катализатора Z г/г исх в диапазоне значений Z до 1.0-1.5, достигая в случае ZnCl₂ 1640-2020 м²/г (Z = 1,0 и 1,5, соответственно). С ростом температуры активации в диапазоне 773-1073 K величина удельной поверхности изменяется незначительно, но заметно увеличиваются потери продукта и ZnCl₂ (из-за его летучести), поэтому в качестве оптимальных рекомендована температура 773 K и Z = 0.5-1.0.

В табл. 17 приведены результаты Байковой и др.¹⁶⁰), полученные при активации лигнина с ZnCl₂ при 923-1023 K (2 часа) с последующей отмывкой и активацией в CO₂ при 1173 K до разных значений обгара γ.

Дополнительно в таблице приведены данные серии II, полученные при активации того же лигнина при тех же 1173 K в CO₂, но после карбонизации в азоте при той же температуре. Величина E₀ в таблице - энергетическая константа уравнения ТОЗМ, характеризующая средний размер микропор. V_{ми}, V_{ме}, V_{ма} - соответственно, объемы микро- мезо- и макропор, f_v - коэффициент изменения объема. Все текстурные измерения основаны на изотермах адсорбции бензола, ртутной порометрии, «кажушейся» (δ_{Hg}) и «истинной» (ρ_{C₆H₆}) плотности.

Сразу отметим, что объем макропор V_{ма} в серии I практически постоянен (в размерности см³/см³), его появление связано с текстурой исходного лигнина.

Из сопоставления данных табл. 17 с рассмотренными выше результатами Бибба и др.¹⁶²) следует, что каталитическая активация лигнина с ZnCl₂ без доактивации в CO₂ приводит к образованию микропористой системы с малым объемом мезопор,

Таблица 20. Результаты исследования активации лигнина в присутствии разных количеств $ZnCl_2$ (В г/г сух. лигнина) по¹⁴¹).

Z г · $ZnCl_2$ г лигнина	обгар γ	плотность г/см ³		объем пор см ³ /см ³			E_0 кДж/ моль	\bar{r}_v
		δ	ρ	$V_{ми}$	$V_{мс}$	$V_{ма}$		
серия I								
0	0	1.76	1.64	0	0	0.41	-	1.0
0.3	0	0.68	1.69	0	0	0.41	-	1.0
0.8	0	0.60	1.95	0.29	0.01	0.39	18.6	1.0
1.4	0	0.56	1.94	0.28	0.03	0.40	17.0	1.0
0.3	0.12	0.62	2.05	0.22	0.02	0.46	23.0	0.96
0.3	0.317	0.51	2.08	0.25	0.04	0.46	20.54	0.91
0.3	0.432	0.46	2.11	-	-	0.42	-	0.84
0.8	0.068	0.57	1.99	0.31	0.02	0.38	18.2	0.98
0.8	0.186	0.54	2.05	0.35	0.02	0.37	17.8	0.90
0.8	0.304	0.48	2.10	0.35	0.03	0.39	15.7	0.88
0.8	0.434	0.44	2.16	0.38	0.05	0.37	14.9	0.77
1.4	0.103	0.47	2.12	0.29	0.03	0.46	16.7	1.06
1.4	0.226	0.44	2.15	0.32	0.04	0.44	16.2	0.98
1.4	0.368	0.42	2.20	-	-	0.42	-	0.84
1.4	0.467	0.47	2.23	0.37	0.07	0.41	15.9	0.63
серия II								
0	0.83	1.74	-	-	-	0.38	-	1.0
0.05	0.76	1.93	0.13	0.02	0.44	25.6	1.03	
0.27	0.59	2.05	0.14	0.07	0.50	24.1	1.02	
0.42	0.45	2.09	0.14	0.10	0.54	22.2	1.07	

причем увеличение значений Z в диапазоне 0.8-1.4 уже практически не влияет на текстурные характеристики. Дополнительная активация в CO_2 приводит к некоторому росту объема микропор (в 1,3-1,4 раза) без существенных изменений их размера (оценки по уравнению $X = 10/E_0$, где X - полуширина микропор, показывают, что возможен рост значений X от 0.55 до 0.66 нм). Сопоставление с результатами серии II показывают, что газовая активация в использованном авторами¹⁶⁰ режиме

сопровождается преимущественно ростом мезо- и макропор и некоторым поверхностным обгаром из-за чрезмерно высокой температуры активации в CO_2 . Микропоры в этой серии появились при минимальном обгаре, далее с ростом γ их объем почти не увеличивается и в 3 раза ниже максимальных значений $V_{ми}$ при каталитической активации (при несколько меньшем среднем размере $X \sim 0.4$ нм).

Подобное влияние $ZnCl_2$ и K_2CO_3 на трансформации активных углей из сахара, березовых опилок и торфа показано в^{129,163}).

В работе Лайна и др.¹⁶⁴) на примере ПУМ из скорлупы кокоса исследована эффективность H_3PO_4 как катализатора активации. Фосфорная кислота вводилась в виде водных растворов разной концентрации C_0 пропиткой исходного объема пор (0.5 см³/г), а после сушки и термообработки при 573-873 К отмывалась водой. Установлено, что величина удельной поверхности A , измеренная по адсорбции азота при 77 К, возрастает практически пропорционально начальной концентрации H_3PO_4 (до ~ 2000 м²/г при $C_0=85\%$ мас. и температуре карбонизации $T_k = 773$ К). Как следует из приведенных в этой же работе графиков изотерм адсорбции, такая активация дает угли с узким распределением микропор по размерам и малой поверхностью мезопор, при $C_0=85\%$ наблюдается два сорта микропор и рост поверхности мезопор. Зависимость величин поверхности A от температуры карбонизации T_k имеет максимум при 723 К. Продувка азотом или воздухом при карбонизации влияет на величину A и выход конечного продукта (при $T_k = 673$ и $C_0 = 30\%$ получено: без продувки $\gamma = 0.55$, $A = 1180$ м²/г, после продувки азотом - $\gamma = 0.68$ и $A = 180$ м²/г, продувки кислородом - $\gamma = 0.77$ и $A = 860$ м²/г). Эти результаты позволяют полагать, что кислород - необходимый компонент активации в присутствии H_3PO_4 , однако, более детальные механизмы остаются неясными, хотя авторы¹⁶⁴) и предлагают версии объяснения.

В¹⁶⁴) отмечено, что H_3PO_4 - эффективный катализатор активации лишь при условии его введения в исходный незакоксованный материал, а введение в отмывый кокс малоэффективно. Снижение активности при термообработке - общее свойство многих углеродных материалов¹¹³). Среди вероятных причин - снижение возможности ионообменного (лигандного и т.д.) вза-

имедействия, обеспечивающего наиболее тесный контакт и наиболее высокую (на уровне отдельных ионов) дисперсность активатора.

Учитывая локализованность действия катализатора, его начальная дисперсность и распределение в исходной матрице должны оказывать существенное влияние на текстурные трансформации. Из теории приготовления нанесенных катализаторов, получаемых методами пропитки, известно¹⁶⁵⁻¹⁶⁷, что если основная часть вводимого компонента сорбируется (связывается) на поверхности пористой матрицы (носителя), то результирующее распределение этого компонента определяется условиями пропитки и плотностью распределения сорбционных центров на его поверхности. В противном случае, когда основная часть вводимого компонента находится в объеме порового пространства в виде раствора, распределение задается условиями сушки, растворимостью и текстурными характеристиками носителя.

Следствия из анализа влияния условий сушки на распространение малосорбирующихся компонентов¹⁶⁵ подтверждаются, например, результатами работы¹⁶⁸, где с помощью электронного микроскопа исследовано влияние условий сушки на распределение каталитических добавок - $ZnCl_2$ или $SnCl_2$ в объеме пор угля. Катализаторы вводили пропиткой из 5-10% растворов в CH_3OH . Медленная сушка приводила к выносу значительной части катализатора на внешнюю поверхность частиц угля (использовалась фракция 76-158 мкм). В результате образовывались грубодисперсные частицы катализатора, малоэффективные, например, даже при температурах выше 556 К - температуры плавления массивного $ZnCl_2$. При быстрой сушке таких же образцов (5 град/мин) в токе азота катализатор равномерно распределялся по всему объему пор исходного угля и, благодаря более совершенному распределению и высокой дисперсности, оказывался существенно более эффективным.

В результате условия введения катализатора - один из факторов, определяющих свойства активных углей, получаемых методами каталитической активации. Из приведенных данных следует, что каталитическая активация при соответствующем выборе катализатора и режима в принципе позволяет получать широкий ассортимент активных углей с заданными текстурными

характеристиками всех уровней. Наибольшие осложнения могут быть связаны с необходимостью использования больших количеств катализатора, возможным его выделением в газовую фазу при активации, а также проблемами стоков при отмывке конечного продукта и регенерации катализатора.

Теперь в качестве наглядного примера рассмотрим особенности формирования ПУМ из целлюлозы. Выбор целлюлозы обусловлен ее широким использованием в качестве сырья для производства ПУМ, кроме того, процессы трансформации целлюлозы могут рассматриваться в качестве модельных, представляющих некоторые особенности превращений систем с частично или полностью упорядоченной исходной структурой и текстурой.

3.3. Формирование активных углей из целлюлозы

Целлюлоза является важнейшим компонентом многих природных или синтетических материалов, используемых для получения ПУМ и углеродных волокон^{5,39}). Практически чистая целлюлоза естественного происхождения может быть получена из хлопка, льна, рами, джута, шерсти. Термин «синтетическая» относится в данном случае к целлюлозе, полученной путем специальной обработки природных материалов. Это, например, волокна из текстильной или кордной целлюлозы, волокна типа фортизан, полинозные, ацетатные и др.¹⁶⁹⁻¹⁷⁷).

При практически идентичном химическом составе образцы целлюлозы разного происхождения могут существенно различаться по структурным и текстурным характеристикам. Так, по¹⁷⁸) можно выделить, по крайней мере, четыре кристаллических модификации целлюлозы (Ц1, Ц2, Ц3, Ц4), имеющих моноклинную (Ц1-Ц3) или ромбическую (Ц4) структуру. Плотность модификации Ц1 - $\rho = 1.592 \text{ г/см}^3$, модификаций Ц2 и Ц4 - 1.583 и 1.61 г/см^3 , соответственно (по¹⁶⁹) для Ц1 - $\rho = 1.63 \text{ г/см}^3$). При этом окристаллизованные области чередуются с неупорядоченными (аморфными) участками с $\rho = 1.40 \text{ г/см}^3$ ¹⁶⁹), причем по¹⁷⁸) для хлопковой целлюлозы (Ц1) степень кристалличности 0.75-0.90, для регенерированной (Ц2) - в пределах 0.38-0.48 и т.д..

При анализе текстуры целлюлозы обычно выделяют ряд характерных текстурных подуровней^{169,177}. Так, по¹⁶⁸ низший подуровень соответствует собственно макромолекулам целлюлозы (сечение 0.83×0.39 нм, длина звена 0.515 или 1.03 нм), которые объединены в плотно упакованные «пакеты» (уровень 2), составляющие первичные фибриллы (уровень 3, диаметр $6-7$ нм). Такая фибрилла содержит в сечении до 150 молекулярных цепей и состоит из чередующихся пакетов с «кристаллической» и «аморфной» структурой (для Ц1 длина первых $\sim 15-20$ нм, вторых ~ 2.5 нм при общей длине микрофибриллы до $4-6$ мкм). Первичные фибриллы объединены во вторичные и далее - третичные фибриллы (с ростом диаметра до $20-25$ нм и далее $80-120$ нм), последние объединяются в «главные» фибриллы, которые образуют последний уровень этой иерархической системы - «первичное волокно» (диаметр по¹⁶⁹ $10-100$ мкм, диаметр «главных фибрилл» - $0.15-0.3$ мкм). На каждом из этих «фибриллярных» подуровней элемент уровня i состоит приблизительно из 10 элементов уровня $i-1$ ¹⁶⁹.

Текстурные элементы, составляющие эту иерархическую систему, взаимосвязаны водородными и вандерваальсовскими связями, в условиях сушки при удалении воды под действием мощных капиллярных сил образуется малопористая система с измеряемой по низкотемпературной адсорбции азота, аргона и др. удельной поверхностью до $0.6-2.5$ м²/г, объемом доступных пор $0.03-0.07$ см³/г при максимуме их распределения в области $d=3.5-6$ нм^{149,159-162,169,179-182}. Однако, при измерении текстурных характеристик по адсорбции паров воды и других полярных сорбентов (метанол) с анализом данных сравнительным методом получены значения удельной поверхности $A^{H_2O} = 150$ м²/г (древесная сульфатная целлюлоза, $A^{N_2} = 2.8$ м²/г)¹⁷⁶.

Объем пор при этом увеличивался до $0.16-0.23$ см³/г (данные по адсорбции CH_3OH и H_2O , соответственно), размер пор в области максимума их распределения остался на уровне $3-5$ нм. Отметим, что значения $A = 0.6-2.5$ м²/г соответствуют адсорбции азота (аргона и др.) лишь на внешней поверхности первичных волокон с вкладом небольшой поверхности мезопор, которые можно рассматривать как дефекты плотной текстуры волокон, в то же время величина $A \sim 150$ м²/г соответствует поверхности вторичных фибрилл.

Конечно, полученные по адсорбции H_2O и CH_3OH результаты можно объяснить некорректностью использования этих адсорбтивов, возможностью их растворения в целлюлозе, ее набуханием и т.д.. Однако, сравнительные графики адсорбции H_2O линейны в широкой области P/P_0 $0.05-0.95$ ¹⁷⁶, что является сильным аргументом в пользу именно послойной полимолекулярной адсорбции и корректности полученных значений удельной поверхности A_{H_2O} .

Дополнительные аргументы о реальности подобных значений A следуют из работ^{181,182}. В¹⁸¹ по низкотемпературной адсорбции азота измерялась удельная поверхность древесной целлюлозы, высушенной как непосредственно от воды, так и после замены воды на органические растворители (метанол, циклогексан, бензол, *n*-пентан). Такая замена приводила к существенному снижению капиллярных сил при сушке и, соответственно, росту измеряемой поверхности пропорционально снижению величины поверхностного натяжения от 0.6 м²/г (после сушки от воды) до $43-196$ м²/г. Повторное насыщение образцов с высокой удельной поверхностью водой и сушка приводили к воспроизводимому снижению значений A , последующая замена воды на органические растворители - росту значений A . Подобные результаты получены и при изучении влияния интенсивной механической обработки на текстурные характеристики целлюлозы: замена воды на метанол перед сушкой приводила к двукратному росту как удельной поверхности (от ~ 100 до ~ 200 м²/г) так и «адсорбционного» объема пор (до 0.115 см³/г). Те же тенденции отмечены и в работе¹⁸², где даже частичная замена воды на органические растворители перед сушкой приводила к росту значений A в $8-15$ раз (до $11-34$ м²/г). Дополнительные подтверждения получены в¹⁷⁷, где замена воды на метанол, а далее *n*-пентан приводила в случае сульфатной целлюлозы к росту удельной поверхности A (измерена по адсорбции метанола) от 134 до 367 м²/г, а для хлопковой целлюлозы - от 109 до 277 м²/г (в последнем случае замещено только 73% H_2O).

Совокупность этих результатов позволяет полагать, что величина удельной поверхности и пористости высушенной целлюлозы существенно зависят от удаляемого растворителя и режима сушки, в предельных ситуациях величина доступной поверхности может изменяться от значений, соответствующих до-

ступности первичных фибрилл до величин удельной поверхности лишь первичных волокон (т.е. изменяться в диапазоне от $\sim 1\text{ м}^2/\text{г}$ до $\sim 3 \cdot 10^2 \text{ м}^2/\text{г}$).

3.4.1. Трансформации структуры целлюлозы при пиролизе

В качестве основного сырья для получения углеродных волокон обычно используются различные типы вискозы (преимущественно гидратцеллюлозу), позволяющие получать более качественные волокна. Но в этом случае, несмотря на достаточное постоянство состава и структуры и огромное число исследований, механизмы термической деструкции остаются не полностью выясненными, а предложенные схемы - недостаточно обоснованными, что объясняется сложностью и многообразием происходящих в ходе пиролиза реакций. Обзоры предложенных разными авторами механизмов рассмотрены, например, в¹⁷¹⁻¹⁷⁴), здесь остановимся лишь на некоторых из них.

Рассмотрим в качестве примера схему процессов формирования текстуры углеродного волокна из вискозной целлюлозы, предложенную Тэнгом и Бэконом в¹⁸²) на основе комплексного исследования продуктов карбонизации в токе аргона. Авторы¹⁶⁹) выделяют четыре основных стадии (рис. 32).

Стадия I (25-150°C) - основной процесс - десорбция физадсорбированной влаги (потери веса до 15%). Дополнительно возможно начало дегидратации за счет образования H_2O из -OH и -H групп, связанных водородными связями, а также рост локальной упорядоченности взаимного размещения макромолекул. Процессы этой стадии проходят обратимо.

Стадия II (150-240°C) - основной процесс - внутримолекулярная дегидратация с образованием связей $-\text{C}=\text{O}$ и $-\text{C}=\text{C}-$, что сопровождается ростом эластичности и прочности волокна.

Стадия III (240-400°C) - основные процессы - деструкция макромолекул в результате интенсивного разрушения 1,4 гликозидной, циклической $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ и части $-\text{C}-\text{C}-$ связей по радикальному механизму. Эти процессы приводят к распаду исходного полимера на отдельные «кольца», и далее (стадия IIIc на рис. 32) фрагменты C_4 , содержащие по 4 атома углерода (положения 3,4,5,6). Эти фрагменты явля-

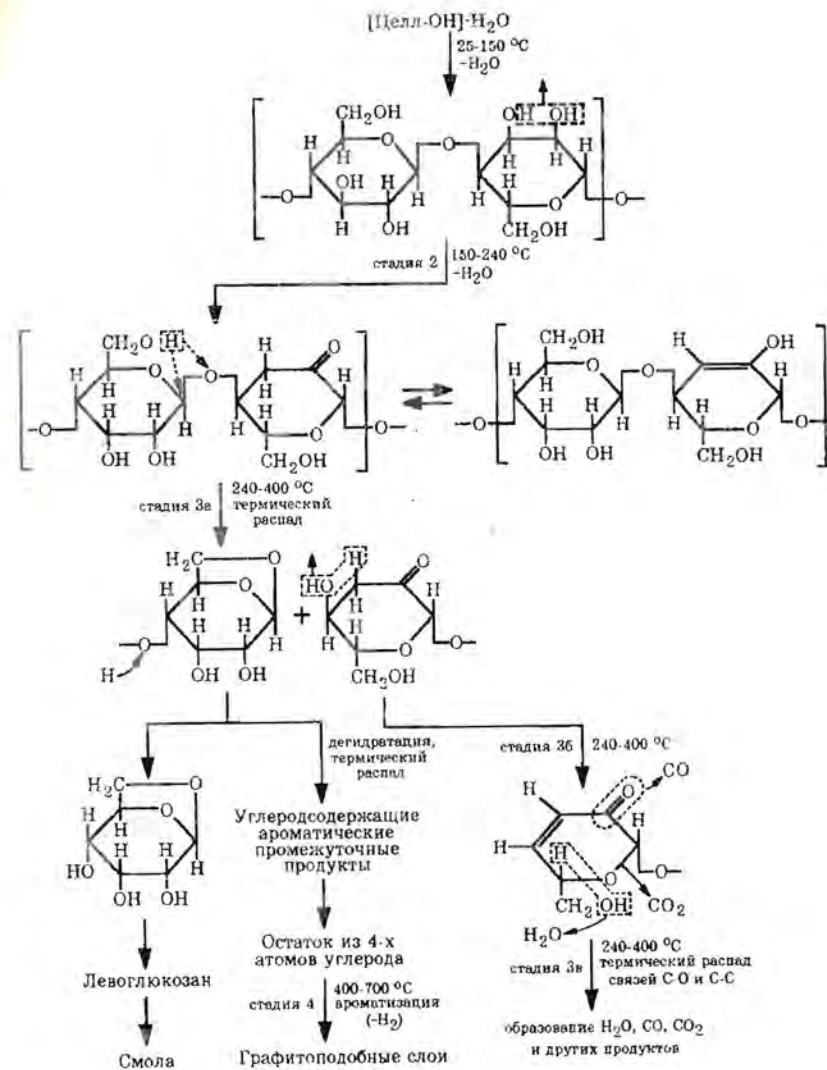


Рис. 32 Схема химических превращений при пиролизе целлюлозы (по¹⁸³).

ются основными «блоками», участвующими в последующей полимеризации с построением «углеродного полимера». Полный переход исходной структуры в фрагменты C_4 соответствует потерям массы на 70,4%, в некоторых условиях эта величина действительно достигается на практике, происходит выделение CO_2 , CO и воды, образование смол.

Стадия IV (400-700°C) - основные процессы - ароматизация с выделением H_2 и конденсация фрагментов C_4 в турбоэстратные слои углерода. Эти слои ориентированы в соответствии с ориентацией макромолекул исходной целлюлозы (плоскость (101) соответствует плоскости (002) углеродного волокна). Сохранение ориентации подтверждается анализом структуры продуктов карбонизации модификаций целлюлозы Ц1 и Ц2. Структура этих модификаций показана на рис. 33.

Обе модификации имеют моноклинную ячейку, где ось b соответствует направлению цепи полимера, основные различия - в величинах угла β . В модификации Ц1 плоскости кольцевых единиц практически параллельны плоскости (002), а в модификации Ц2 - плоскости (101), и следовательно, почти перпендикулярны плоскости (101). Для сравнения на том же рисунке показана орторомбическая ячейка графита, величина 0.684 нм для оси c соответствует межслоевому расстоянию в турбоэстратном угле, получаемом при карбонизации целлюлозы.

При карбонизации Ц1 происходит прямой переход от кристаллической структуры целлюлозы к графитовой структуре, для перестройки структуры Ц2 необходим разворот плоскости рас-

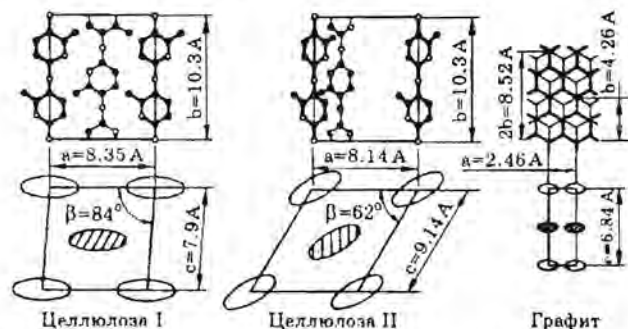


Рис. 33 Структура модификаций целлюлозы Ц1 и Ц2 (по¹⁸³).

положения фрагментов C_4 на 90° , наиболее вероятное направление разворота - вдоль плоскости (101).

На рис. 34 показаны две возможных схемы полимеризации фрагментов C_4 : «продольная» (по оси исходной макромолекулы) и «поперечная» трансформации. При полимеризации по «продольной» схеме фрагменты C_4 выстраиваются в направлении, параллельном оси b и стыкуются в форме цепного полимера; стыковка соседних цепей приводит к образованию графитоподобных слоев. При этом расстояние вдоль оси b исходной целлюлозы (0.103 нм, см. рис. 33) должно сократиться до удвоенного расстояния по оси b графита (0.852 нм), т.е. начальная длина волокна l_0 должна сократиться до l_k в соотношении $l_k/l_0 = 0.852/1.03 = 0.828$.

При «поперечной» полимеризации (рис. 34с) каждый фрагмент C_4 стыкуется со своей «копией» в соседней цепи с образованием углеродной цепи, растущей в поперечном направлении. Далее соседние цепи стыкуются с образованием слоев. Изменение длины волокна при идеальной продольной ориентации исходных макромолекул должно в этом случае составлять $l_k/l_0 = 0.492/1.03 = 0.48$, т.е. линейная усадка должна быть существен-

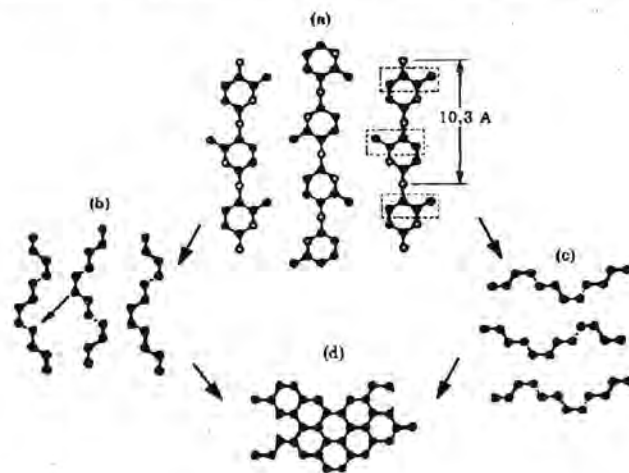


Рис. 34 Схема «продольной» (a → b → d) и «поперечной» (a → c → d) полимеризации при пиролизе целлюлозы (по данным¹⁸³).

щественно больше. При полностью разориентированной упаковке исходных молекул по приведенным в¹⁸³⁾ оценкам соотношение конечного и начального линейных размеров $l_k/l_0 = 0.68$.

Экспериментально измеренная в¹⁸³⁾ величина l_k/l_0 оказалась равной 0.64 для волокна, которое не подвергалось предварительному механическому растяжению. Предварительная вытяжка приводила к снижению усадки до значений, соответствующих механизму «продольной» полимеризации. При действии механизма «поперечной» полимеризации рост ориентации должен сопровождаться ростом усадки при карбонизации, поэтому совокупность приведенных данных свидетельствует в пользу преобладающего действия механизма разориентированной полимеризации при отсутствии предварительной механической обработки и «продольной» полимеризации волокон с предварительно ориентированной текстурой.

Предложено много других вариантов химических и геометрических трансформаций (см. в^{170,184)}). По¹⁸⁴⁾ ароматические структуры образуются уже при 240-270°C, по¹⁷⁰⁾ конденсированная фаза с двумерной упорядоченностью появляется при 300-400°C. По приведенным в¹⁷⁰⁾ данным, на стадии 2 в диапазоне до 200°C происходит дегидратация преимущественно аморфизованной фазы, а в диапазоне 200-280°C - всей массы полимера. Одновременно с дегидратацией возможны конкурирующие реакции деполимеризации, оканчивающиеся образованием левоглюкозана (см. рис. 32), что резко повышает выход летучих смол, и, соответственно, снижает выход конечного углеродного продукта (по^{170,175)} образование глюкозана снижает рост гидролиземости целлюлозы, достигает 47% для хлопка, и не превышает 5-9% в случае гидратцеллюлозы). На стадии 3 по¹⁷⁰⁾ происходит интенсивная деполимеризация негидратированной части целлюлозы (эндотермический процесс), и, одновременно, экзотермические реакции разложения дегидратированной части с образованием газообразных продуктов и большим выходом фурфурола и остатка, содержащего фурановые ангидроциклы. Широкий спектр летучих продуктов пиролиза целлюлозы показан в¹⁷⁸⁾, где выделено, например, 19 соединений, содержащих карбонильную группу.

Все это свидетельствует о многосложности пиролитических процессов даже в такой, казалось бы, модельной системе, как

целлюлоза. Пиролиз углей и других твердых углеродов с менее определенным составом и структурой, естественно, еще сложнее.

3.3.2. Формирование текстуры при карбонизации и активации целлюлозных материалов

Изменения текстуры при карбонизации и активации целлюлозы и ее производных в целом соответствуют закономерностям, рассмотренным в разделах 3.2 и 3.2¹⁸⁴⁻¹⁹³⁾.

В таблице 21 представлены данные Кэррота и Фримана¹⁸⁶⁾, иллюстрирующие влияние степени обгара на формирование текстуры угля, получаемого активацией вискозы в CO₂ при 1150 K после карбонизации в азоте при той же температуре.

Таблица 21. Изменения текстуры целлюлозы при активации в CO₂ при 1150 K (по данным¹⁸⁵⁾).

γ	объем микропор, см ³ /г			E_0 , кДж/моль	пов. мезопор, м ² /г		объем пор, м ³ /г			
	V_{DR}	V_0	V_0'		A_α	A_α'	V_1	V_2	V_3	V_4
0.201	0.36	0.35	0.279	32	20	16.0	0.37	0.82	0.79	0.69
0.294	0.41	0.41	0.289	31	25	17.5	-	-	-	-
0.312	0.48	0.47	0.323	27	30	20.6	0.51	0.76	0.74	0.61
0.497	0.66	0.67	0.337	22	30	15.1	0.71	0.77	0.72	0.63
0.701	0.81	0.85	0.254	20	50	15.0	0.91	0.78	0.73	0.67
0.920	0.89	1.11	0.089	18	200	16.0	1.33	0.67	0.65	0.50

В таблице суммарные объемы пор V_2, V_3, V_4 определены из изотерм адсорбции изобутана, метанола и воды, соответственно (273-278 K), V_1 и все остальные - из изотерм адсорбции азота (77 K), V_0 и A - объем микропор и поверхность мезопор, рассчитанные сравнительным методом, V_{DR} и E_0 - по ТОЗМ. (E_0 - с учетом коэффициента аффинности $\beta = 0.34$). Все величины отнесены к массе конечного продукта, кроме V_0' и A_α' которые пересчитаны на массу исходного кокса по соотношениям типа $V_0' = V_0(1-\gamma)$.

Из значений V_0, V_{DR} и V_1 следует, что не менее 92-94% развиваемого объема пор соответствует микропорам (при $\gamma = 0.92-83\%$). Объем микропор V_0 повышается с обгаром до $\gamma = 0.5$, а

далее снижается, их средний размер, оцененный из величины E_0 с ростом γ монотонно возрастает.

В таблице 22 сопоставлены характеристики углеродных волокон, полученных из целлюлозы и других материалов^{194,195}.

Таблица 22. Сопоставление текстурных характеристик некоторых активированных углеродных волокнистых материалов (по¹⁹⁴), тип LF - из целлюлозы, AX - из пека, Carbosieve - из полимерного материала)

Образец	$A_{БЭТ}$ м ² /г	L размеры пор, нм	Тип распределения	$V_{ми,1}$ см ³ /г	$V_{ми,2}$ см ³ /г
Carbosieve	1179	0,3-0,7	узкое	0,43	0,43
LF 005	889	0,3-0,7	узкое	0,35	0,33
LF 143	1408	0,3-2,0	относит. узкое	0,55	0,44
LF 518	1793	0,3-3,0	очень широкое	0,98	0,43
AX 21	3393	0,3-2,0	широкое	1,52	0,78

Значения размера микропор L в таблице 22 определялись методом молекулярных щупов (по адсорбции N₂, пропана, изобутана и неопентана), удельная поверхность и объем микропор - по адсорбции азота при 77 К, причем $V_{ми,1}$ - суммарный объем микропор, рассчитанный сравнительным методом, $V_{ми,2}$ - объем, рассчитанный по адсорбции при $P/P_0=0,01$, т.е. более тонких пор.

Carbosieve относится к лучшим углеродным молекулярным ситам, а AX-21 имеет рекордный объем микропор. Из таблицы 22 видно, что ПУМ из целлюлозы в общем не уступают этим материалам.

Как и в случае других углеродных материалов, карбонизация целлюлозы при температурах T_k до 1173-1273 К приводит к образованию микропористых систем, дальнейшее повышение T_k снижает доступность микропор и эффективность последующей активации. Так, по данным Мак Эннея и др.^{29,117} при карбонизации триацетилцеллюлозы (1230-2273 К) объем микропор V_0 , рассчитанный из изотерм адсорбции CO₂ по ТОЗМ, снижался с повышением T_k от 0,21 до 0,01 см³/г, причем наиболее интенсивно - при 1500-1700 К. Значения плотности δ_{Hg} и ρ_{He} при этом практически не менялись (по крайней мере - при

$T_k > 1475$ К), что указывает на сохранение суммарного объема пор, по крайней мере, доступного для молекул гелия.

Последующая активация таких коксов при 1230 К и 1475 К в CO₂¹¹⁷ сопровождалась частичной деблокировкой микропор, доступных для CO₂. Но при одинаковых значениях обгара $\gamma = 0.3$ значения V_{0CO_2} снижались от 0.37 см³/г (после $T_k = 1230$ К) до 0.06 см³/г (после $T_k = 2275$ К) и увеличивался объем мезо- и макропор.

Исмаил в¹⁸⁸ исследовал активацию на воздухе при T_k 773 и 873 К целлюлозных волокон, графитизированных при 2800 К. После активации при 773 К зависимость объема микропор от γ имеет широкое «плато» в области $\gamma=0.1-0.4$ при $V_0 = 0.06$ см³/г (по адсорбции азота), вне этой области значения V_0 еще ниже. Средний размер микропор, оцененный по уравнениям ТОЗМ, с ростом γ непрерывно увеличивался от 1.3 до 1.5 нм. После активации при 873 К объем $V_0 = 0.02$ см³/г и практически не изменялся вплоть до $\gamma < 0.7$, размер увеличивается до 1,3 нм при $\gamma = 0.3$, а далее снижается. Все результаты¹¹⁷ и ¹⁸⁸ объясняются рассмотренными выше закономерностями.

Таким образом карбонизация и активация целлюлозы приводит к получению микропористых ПУМ. Для их использования в качестве носителей катализатора часто желательны развитые мезопористой составляющей. Такие исследования проведены в¹⁹⁰⁻¹⁹², где для развития мезопористости вискоза перед карбонизацией пропитывалась различными химическими добавками - катализаторами (хлориды и бораты щелочных металлов, AlCl₃, ZnCl₂, фосфаты натрия и т.д.) с последующей карбонизацией в азоте и активацией в CO₂ при 1123 К. В этих условиях активация без добавок дает ПУМ с характеристиками, которые близки приведенным в таблице 21: при $\gamma = 0,51$ в тех же обозначениях $V_0 = 0.62$, $A_a = 62$ м²/г, кроме того, $A_{БЭТ} = 1600$ м²/г,¹⁹⁰. Введение катализаторов приводит к росту объема и поверхности мезопор, не влияющему на развитие микропористости (но при том же обгаре величина объема микропор, естественно, снижается). Наиболее эффективной оказалась смесь NaH₂PO₄ с кислотными льюисовскими катализаторами, обеспечивающая регулируемый рост объема мезопор с размерами 2-50 нм.

В¹⁹¹ предложен механизм действия NaHPO₄, связанный с образованием поверхностных комплексов.

Развитие мезопористости - это один из способов снижения диффузионного сопротивления в объеме ПУМ при эксплуатации в адсорбционных или каталитических процессах, наиболее эффективный при малом размере гранул. Однако, стационарный слой таких гранул может иметь чрезмерно высокое гидравлическое сопротивление. В связи с этим на практике значительная часть пористых углеродных материалов используется в виде сформованных изделий - гранул, блоков, пластин и т.д. Рассмотрим некоторые особенности генезиса текстуры пористых углеродных материалов, сформованных с углеродсодержащим связующим.

3.5 Особенности получения ПУМ, сформованных со связующим

Методы и закономерности формовки дисперсных материалов рассмотрены, например, в¹⁹⁶⁻¹⁹⁸). Здесь остановимся преимущественно на особенностях генезиса текстуры углеродсодержащего связующего, предварительно очень кратко перечислив некоторые полезные общие закономерности.

При формовке узкой фракции частиц со средним размером \bar{D} ожидаемый средний размер пор \bar{d} между ними определяется соотношением

$$\bar{d} / \bar{D} = 0.6 \epsilon_n / (1 - \epsilon_n), \quad (78)$$

где ϵ_n - пористость упаковки частиц. Величина ϵ_n , в свою очередь, для свободно насыпанного слоя монодисперсных частиц обычно изменяется в диапазоне 0.375-0.410, при виброупаковке снижается до 0.36-0.375, оптимизация условий засыпки и уплотнения позволяет получать $\epsilon_n = 0,330-0,316$ ¹⁹⁹), т.е. приближаться к пористости плотнейших упаковок сфер (0,2595). В бидисперсных системах полости между крупными частицами могут заполняться мелкими, что снижает ϵ_n , этот эффект наиболее заметен при соотношении средних размеров крупных и мелких частиц более 5-10 и доле грубой фракции ~70% (объемных), при этом величина ϵ_n (свободная засыпка) снижается до 0.32-0.28 и более¹⁹⁹). Этот же эффект проявляется и в полидисперсных системах с соответственно повышенной долей грубодисперсных частиц.

При другой форме частиц рост анизотропии обычно приводит к увеличению ϵ_n . Наконец, суммарная пористость гранул, состоящих из частиц с пористостью ϵ_1 , равна

$$\epsilon = \epsilon_1 + \epsilon_n(1 - \epsilon_1) \quad (27).$$

Значения ϵ и ϵ_n обычно существенно влияют на механическую прочность, ϵ_1 и ϵ_n могут влиять на диффузионные характеристики ПУМ.

Перейдем теперь к особенностям генезиса текстуры связующих, используемых при формовке ПУМ. В качестве таких связующих используются каменноугольные и нефтяные пеки и смолы^{169,200-203}), сланцевый конденсат²⁰⁴), различные легкополимеризующиеся системы, например, фурфуроловый спирт²⁰⁵⁻²⁰⁶), фенол-формальдегидные, эпоксидные и другие смолы²⁰⁰) и т.д.

Требования к связующему^{39,200,207}):

- 1). Сохранение или образование необходимого для формовки жидко-пластичного состояния с ограниченной вязкостью при температурах до 343-423 К, упрощающее выбор оборудования и технологии формовки; отверждение должно завершаться лишь при последующей термообработке при более высоких температурах;
- 2). Хорошее смачивание и адгезия, обеспечивающие оптимальное распределение и эффективное использование связующего с размещением его преимущественно в зонах контакта частиц при суммарном содержании 15-30% объема.
- 3). Низкий выход летучих и высокий - кокса, что в конечном итоге снижает объемные изменения и напряжения при карбонизации.

Важными факторами являются однородность смешения исходной массы, прогрев термопластичных пеков до температуры их полного размягчения (сопровождаящийся снижением вязкости, значительный контактного угла смачивания²⁰³) и степень предварительной полимеризации смолы, существенно влияющая на текстурные и механические характеристики²⁰⁵). Дополнительные требования рассмотрены далее в тексте.

Структурные и текстурные трансформации связующего при термообработке определяются общими закономерностями пи-

ролиза при карбонизации и активации, осложненными взаимодействием с веществом «частиц». Влияние исходной структуры полимера на выход кокса рассмотрено, например, в^{15,208}. По¹⁵ выход кокса в первую очередь зависит от соотношения скоростей реакций рекомбинации и деструкции на начальных стадиях пиролиза (см. раздел 3.1).

Следующая группа факторов связана с физическим и химическим взаимодействием связующего с «частицами». Термопластичные связующие, образующие мезофазу (смолы, пеки), могут ориентироваться в соответствии с показанной на рис.22 схемой. Кроме того, взаимодействие со связующим может сопровождаться эффектами сокарбонизации (см. раздел 3.1.1), когда пластичная масса связующего способствует направленной деструкции и переходу в мезофазу вещества самих «частиц».

Образование мезофазы при грануляции ПУМ в общем случае нежелательно, т.к. коэффициенты термического расширения мезофазы и обычно малоупорядоченного вещества «частиц» заметно различаются. В результате при охлаждении гранул после отверждения мезофазы возникают многочисленные микротрещины и разрывы, обусловленные хрупкостью вещества мезофазы, что существенно снижает прочность²⁰¹). Термопластичность связующего вообще желательна лишь на стадии формовки как по рассмотренной причине, так и из-за возможности набухания при выделении летучих. Поэтому для устранения термопластичности после формовки часто полезна окислительная стабилизация (см. раздел 3.1), осуществляемая, например, при нагревании свежесформованных гранул на воздухе при 453-513 К (обычно такая стабилизация происходит автоматически в ходе сушки).

Действительно, из проведенных Тэйлором и Кобаном²⁰⁸ исследований зависимости прочности брикетов из бурого угля, сформованных с разными фракциями каменноугольной смолы в качестве связующего, от вида и количества смолы, дисперсности и распределения частиц угля по размерам и других технологических параметров наиболее существенным оказался вклад термоокислительной стабилизации (473 К, 2 часа), которая повышала прочность почти на порядок.

Взаимодействие связующего с основным компонентом может приводить к неаддитивным изменениям их текстуры при

коксовании и активации^{205,209}. Так, Миура с соавт.¹⁹⁹ описали способ получения углеродных молекулярных сит (УМС), основанный на термообработке при 368 К смеси из измельченного каменного угля (содержание С 67-72%) с компонентами фенолформальдегидной смолы (ФФС) или пеком (т.е. типичными компонентами, часто используемыми в качестве связующих) с последующей карбонизацией при 673-1273 К. Оказалось, что микроструктура и текстура полученных таким образом композиционных материалов существенно отличается от рассчитанной на основе допущения о независимости пиролиза каждого компонента. Вариации соотношения компонентов, предельной температуры и продолжительности пиролиза влияют на выход твердой фазы, рентгенографический размер L_c (при малых изменениях размера L_d) и область распределения микропор с горлами в диапазоне 0.3-0.5 нм (при $V_m < 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$ продукта). В результате удалось получить УМС с горлами в диапазоне 0.37-0.43 нм (композиция из 42% угля, 38% ФФС и 20% пека). Пиролиз исходных компонентов давал ПУМ с более широким распределением размеров микропор.

В то же время по данным¹⁹⁹ карбонизация компонентов гранул из антрацита с пеком происходит практически независимо. Это можно объяснить характерным для антрацитов высоким начальным содержанием sp^2 форм углерода, препятствующим деструкции при термообработке с соответствующим отсутствием размягчения и в результате резко уменьшающимся взаимодействием со связующим.

При получении гранулированных ПУМ со связующим основной материал («частицы») может вводиться на стадии формовки в виде а) исходного углеродсодержащего вещества (после его соответствующего дробления, фракционирования и стабилизации⁹), б) кокса или полукокса (т.е. после соответствующей термообработки, дробления и фракционирования), в) в виде фракций уже активированных частиц²⁻¹⁰). Технологически наиболее проста схема «а», но во многих случаях предпочтительнее схема «б», позволяющая отдельно оптимизировать текстурные характеристики «частиц» и связующего. В то же время эта схема проще схемы «в», т.к. не требует двукратной активации «частиц». Коксование крупных кусков исходного материала может способствовать увеличению выхода кокса (из-за повыше-

ния давления в объеме таких кусков и возможности процессов вторичной полимеризации летучих), возникающие при этом механические напряжения и микротрещины далее устраняются в процессе дробления и фракционирования. Активация основного компонента в виде крупных кусков нежелательна как по указанным причинам, так и из-за возможных диффузионных осложнений при газификации, способствующих росту лишь макропор в результате обгара внешней поверхности таких частиц.

Введение связующего во всех случаях может сопровождаться физической блокировкой поверхности «частиц», влияющей на условия пиролиза в их объеме и являющейся, по-видимому, одной из причин неаддитивности при пиролизе^{34,210}. Влияющие на такую блокировку механизмы перераспределения жидкоподобного связующего при формовке рассмотрены в²⁰².

Фиксация достаточно толстой сплошной пленки связующего на внешней поверхности частиц или заполнение фазой связующего значительной части объема пор между частицами может предопределять доступность внутреннего пространства «частиц». Иллюстрацией может быть работа Шмидта²¹⁰, где описан нанесенный платиновый катализатор, обладающий свойствами углеродного молекулярного сита (типа цеолитов 4A или 5A), полученный смешением частиц каменного угля и коллоидной суспензии платины со связующим (полифурфуроловый спирт + формальдегид, полимеризованным с HCl или H₃PO₄; см. также²¹¹).

При получении ПУМ методом активации в присутствии неорганических катализаторов могут также проявляться эффекты, связанные с перераспределением растворенных компонентов при сушке¹⁶⁵ с выносом и фиксацией последних в пространство макропор между частицами. При последующей термообработке в этом случае можно ожидать более существенного влияния каталитических добавок на связующее, а не на материал частиц.

Таким образом, в общем случае выбор связующего может влиять не только на механические свойства сформованных изделий из ПУМ, но и приводить к глубокой модификации всего комплекса структурных и текстурных характеристик.

3.6. Получение ПУМ из карбидов. Топохимические превращения

Данный раздел для удобства рассмотрения последующего экспериментального материала начнем с анализа формирования текстуры при топохимических превращениях²¹², когда углеродсодержащая фаза А с определенным химическим составом и плотностью ρ_A превращается в твердую фазу В также определенного химического состава и плотности ρ_B . Полученные ниже уравнения дополняют приведенные ранее в разделе 3.1.4 и применимы к системам с известной стехиометрией.

В частном случае систем с известным стехиометрическим составом, газификация которых описывается уравнением



где С - газ или, в более общем случае, любой другой легко удаляемый компонент, изменения объема твердой фазы определяются критерием Пиллинга-Бедворта (цит. по¹⁹³), который равен отношению мольных объемов исходной и конечной фаз:

$$\nabla_{\Pi} = N_i \rho_o / a M_o \rho \quad (79)$$

В этом соотношении М и ρ - молекулярный вес и истинная плотность фаз А и В (для исходной фазы А - с индексом (о)), а - стехиометрический коэффициент реакции в приведенной выше форме. При отсутствии изменений внешних размеров и полном превращении А в В пористость продукта реакции (здесь и далее индексом (о) отмечена исходная, без индекса - конечная фаза),

$$\epsilon_o = (1 - \nabla_{\Pi}) \quad (80)$$

объем дополнительно развиваемых пор, отнесенный к массе продукта, равен

$$V_p = a M_o / \rho_o M - 1 / \rho \quad (80')$$

относительное изменение массы при полном превращении

$$\gamma_o = \frac{m_o - m}{m_o} = 1 - \frac{\rho}{\rho_o} \nabla_{\Pi} = 1 - \frac{M}{a M_o} \quad (81)$$

Интерес могут представлять и изменения пористости при неполном стехиометрическом превращении, например, при степени превращения $\alpha_p = (m_o - m_i)/(m_o - m)$, где $m < m_i < m_o$. Можно показать, что в этом случае дополнительно развиваемая пористость продукта равна

$$\varepsilon_\alpha = \alpha \varepsilon_o = \varepsilon(1 - \nabla_{II}), \quad (82)$$

а объем образовавшихся пор, отнесенный к единице массы продукта m_i равен

$$V_{p,\alpha} = \frac{\alpha}{1 - \alpha \gamma_o} V_p = \frac{\gamma}{1 - \gamma} \cdot \frac{1 - \gamma_o}{\gamma_o} V_p, \quad (83)$$

где

$$\gamma = \frac{m_o - m_i}{m_o} = \alpha \gamma_o. \quad (84)$$

Более подробная подборка подобных уравнений приведена в²¹³. Используем эти уравнения для анализа процессов формирования текстуры ПУМ, получаемых при топохимическом разложении карбидов²¹⁴⁻²²⁷, широко применяемых в производстве абразивов, кремния, высокотемпературной керамики, многих цветных металлов и т.д..

Углерод в этих случаях образуется при взаимодействии твердого углеродсодержащего вещества, например, с галогеносодержащими веществами (от CCl_4 до солей типа KCl) при 573-1273 К по реакциям типа



Эта реакция проходит при температурах выше 1073 К с удалением летучего $TiCl_4$ и используется в производстве металлического титана.

Пример другой реакции:



которая проходит при 673-973 К с возгонкой металла и требует последующей отмывки соли из пористого углеродного остатка, реакции такого типа широко используются в производстве щелочных металлов^{225,226}.

К этой группе следует отнести и процессы электрохимического разложения тефлона (тетрафторэтилена) при его взаимо-

действии с амальгамой лития по механизму электрохимической коррозии в реакции²²⁸⁻²³¹:



протекающей в вакууме или инертной среде при 293-373 К.

По²²⁸) формально рассчитанная методом БЭТ удельная поверхность углерода, получаемого в такой реакции, достигает 3500-4100 м²/г, т.е. существенно превышает предельно-расчетное значение (что еще раз свидетельствует о неприменимости метода БЭТ к микропористым системам). Подробное исследование такого углерода проведено Дубининым с соавт. в²³³). Оказалось, что объем микропор, рассчитанный из изотерм адсорбции бензола с использованием подходов ТОЗМ, изменяется в диапазоне 1.15-1.44 см³/г, поверхность мезопор 75-160 м²/г, величина энергетической константы $E_o = 8.56-9.57$ кДж/моль, что соответствует средним размерам пор 1.4-1.2 нм. Расчетная геометрическая поверхность микропор равна 1080 м²/г.

Оценка объема возникающих пор по уравнению (80) при допущениях: $M_o = 50$ (соответствует фрагменту CF_2), $M = 12$, $\rho_o = \rho = 2.2$ г/см³, $a = 1.0$, дает величину $V_p = 1.44$ см³/г, близкую экспериментально измеренной. Это позволяет полагать, что разложение тефлона проходит без усадки, что подтверждается независимым рентгенографическим анализом²³¹), а некоторые различия характеристик разных образцов могут быть обусловлены вариациями степени превращения вблизи значений $\alpha \sim 1.0$.

Отметим, что по данным²³³) повышение температуры термообработки до 1223 К приводит к некоторому снижению объема и среднего размера микропор (до, соответственно, 1.02 см³/г и $X = 0.96$ нм), что явно свидетельствует о спекании, сопровождающемся объемной усадкой.

Аналогичные оценки для подобного разложения фторпласта-3 (политрифторхлорэтилен) с плотностью $\rho_o = 2.1$ г/см³ дают расчетное значение $\Delta V_p = 1.38$ см³/г, т.е. этот материал также потенциально перспективен, но его возможным недостатком является низкая температура плавления - 481-483 К.

В таблице 23 приведены основные результаты проведенных Федоровым, Ивахиюком и др. в^{218-224,234}) обширных исследований условий получения и свойств ПУМ из различных карбидов. Значения пористости ε_o вычислены по уравнению (79) с

использованием экспериментальных величин истинной плотности ρ (начальная плотность ρ_0 дана в таблице, плотность конечного продукта, как правило, близка ~ 2.0 г/см³). Объем микро- (V_0), мезо- (V_{me}) и суммарный объем пор представлены для удобства сравнения в размерности см³/см³ зерна, там же даны значения кажущейся плотности δ (г/см³ зерна), удельная поверхность мезопор A_d и средний размер (полуширина) микропор, оцененная по уравнениям ТОМЗ (для образцов из CaC₂ дан средний размер мезопор, оцененный из области капиллярно-конденсационного гистерезиса).

Дополнительно приведены теплоты образования ряда карбидов по Вейсвейлеру и Хатшвару²²⁷, характеризующие не только их термодинамическую стабильность, но и энергии активации диффузии при разложении.

Из таблицы видно, что рассчитанные и экспериментальные значения ϵ во всех случаях близки (некоторые вариации могут быть связаны с наличием примесей, неполным разложением, экспериментальными погрешностями и т.д.), что подтверждает достаточную надежность оценок, основанных на использовании расчетных уравнений, и, соответственно, отсутствие заметной усадки.

Действительно, по приведенным в²³⁴ данным, при разложении SiC (1373 К) усадка не превышает 0.3%, при разложении TiC (та же температура) - усадка 3.2%.

Все рассмотренные системы (кроме CaC₂) дают при разложении ПУМ с ярко выраженной микропористой текстурой, превращающейся постепенно в мезопористую при температурах выше 1173-1273 К. Увеличение суммарной пористости систем 8-10 при температурах до 973-1173 К по-видимому связано с ростом степени превращения и более полным удалением газообразных продуктов. Лишь при разложении технического карбида CaCl₂ образуется явно мезопористая текстура, но тоже с узким распределением пор по размерам²¹⁹. Эта отличающаяся CaCl₂ от других систем особенность является, возможно, следствием условий синтеза исходного карбида и может быть частично нивелирована подбором условий разложения. Так, по²²¹ текстура продукта разложения CaC₂ существенно зависит от использованных реагентов. Авторами получен ряд, увеличивающий объем микропор от 0.06 до 0.26 см³/г (KCl > NaCl > LiCl) с

Таблица 23. Текстурные характеристики ПУМ из карбидов²¹⁸⁻²²⁴.

N п/п	исх. карбид ρ_0 г/см ³	Q- образ	ϵ_0 (расч) кДж моль	T К	эксперимент. характеристики ПУМ						
					ϵ_0	V_{mi} см ³	V_{me} см ³	δ г/см ³	A_d м ² /г	X нм	
1.	HC	12.20	-209.8	0.64	973	0.64	0.51	0.05	0.78	-	0.59
2.	VC	5.46	-102.6	0.50	973	0.57	0.39	0.05	0.90	-	0.53
3.	NbC	7.82	-132.3	0.59	973	0.61	0.41	0.09	0.77	-	0.58
4.	TaC	14.50	-	0.58	973	0.61	0.42	0.08	0.84	-	0.59
5.	Mo ₂ C	8.90	-23.02	0.69	973	0.69	0.48	0.15	0.57	430	0.86
6.	WC	15.63	-40.6	0.55	1373	0.59	0.42	0.08	0.86	-	0.61
7.	SiC	3.22	-	0.54	1173	0.53	0.47	0.03	0.94	-	0.55
8.	ZrC	6.70	-196.6	0.62	773	0.55	0.55	0.00	0.90	-	-
					873	0.57	0.56	0.01	0.88	-	0.60
					973	0.63	0.61	0.02	0.77	-	-
					1073	0.64	0.63	0.01	0.76	316	-
					1273	0.64	0.36	0.28	0.77	316	-
9.	TiC	4.93	-184.5	0.53	773	0.475	0.36	0.07	1.08	-	0.50
					973	0.58	0.47	0.06	0.87	-	0.50
					1173	0.57	0.31	0.20	0.89	142	0.60
					1373	0.58	0.08	0.45	0.88	410	0.70
10.	CaC ₂	2.22	-	0.58	670	0.52	0.11	0.41	0.83	332	2.3
					770	0.38	0.18	0.20	-	102	2.8
					870	0.42	0.09	0.33	-	198	3.4
					970	0.52	0.0	0.52	-	253	5.2
					1170	0.13	0.03	0.10	-	55	-

В таблице системы 1-6,9 - по данным²⁷⁰, 7 и 8 - по¹⁹⁸, 10 - по¹⁹⁸ при допущении величины $\delta = 0.83$ г/см³²¹⁴.

одновременным ростом суммарного объема и поверхности мезопор от 71 до 270 м²/г, причем эта тенденция усиливается с увеличением времени контакта карбида с галогенидом. Размер образующихся микропор - 0.66-0.80 нм и увеличивается с ростом объема микропор²²¹. Для CaC₂ установлен также ряд²²¹, в котором происходит увеличение объема и поверхности мезопор (CCl₄ > Cl₂ > N₂; рост объема от 0.05 до 0.53 см³/г, повер-

хности A_a от 15 до 210 м²/г) при практическом отсутствии микропор во всех случаях.

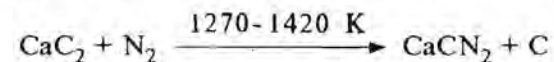
На примере ZrC показано²²⁴), что использование Cl₂, Br₂, I₂ при 773-1073 К дает ПУМ с идентичными текстурными характеристиками, однако, увеличение удельного расхода галогена, не влияющее на значения ϵ и средний размер микропор (параметр E_0), сопровождается снижением объема микропор за счет роста доли мезо- и макропор (на примере системы SiC при 773 К²³⁴). Этот эффект в принципе подобен отмеченному выше влиянию продолжительности взаимодействия CaC₂ с KCl²²¹).

Предполагаемые механизмы перестройки кристаллической решетки карбида в турбостратные слои ПУМ рассмотрены в²²¹). В²²⁴) приведены результаты исследований таких превращений с привлечением метода ЭСХА, позволившие показать, что с ростом степени превращения и температуры наблюдается увеличение доли sp² гибридных связей углерода. Однако, эти результаты можно рассматривать лишь как сугубо предварительные, как начальный этап детальных исследований механизма проходящих топомических превращений. Более полные исследования должны учитывать, например, топотаксические (кристаллографические) соотношения между структурами исходного и конечного продукта, термодинамику, кинетику таких превращений и т.д.²¹²). Обширная информация о современных способах получения, кристаллической структуре и свойствах ряда карбидов приведена в²³⁵) в связи с широким их использованием в производстве керамики (карбиды Si, B, Ti, Mo, W, Nb, Ta, V, Hf, Zr и др.). Современная технология позволяет получать SiC и многие другие карбиды в виде кристаллических «усов» (диаметром 0.1-0.4 мкм и длиной до нескольких см), непрерывных волокон диаметром 10-15 мкм и т.д.. Соответственно, отходы этих дорогостоящих производств, весьма требовательных к свойствам конечного продукта, могут представлять важную сырьевую базу и для производства ПУМ.

В²²²) также исследовано разложение карельского шиита - минерала, содержащего углерод, который по структурной упорядоченности занимает место между антрацитом и графитом, основная минеральная примесь - SiO₂ (~77%). В условиях активации обработкой Cl₂ при 1223 К получен продукт с объемом

микропор ~ 0.4 см³/г при малых изменениях исходной мезо- и макропористости.

К этой же группе может быть отнесен углерод - побочный продукт синтеза цианамид кальция, получаемого по схеме



Эта реакция используется с начала века как основа промышленного способа связывания атмосферного азота и получения цианамидных удобрений, медленно разлагающихся в присутствии воды по схеме



При обработке перегретым водяным паром эта реакция проходит достаточно быстро, кроме того, цианамид кальция может быть удален возгонкой при 1363 К.

Образующийся по этой реакции углерод исследован Боемом в²³⁶). Это порошок, в котором 98% частиц имеют размеры менее 70 мкм, 68% - менее 10 мкм, содержание углерода - 96% (остальное - примеси CaCO₃). Углерод обладает высокоупорядоченной графитоподобной структурой, кристаллографический размер $L_c = 1.4$ нм, плотность 2.264 г/см³. Из-за высоких температур образования его удельная поверхность низка - 13.6 м²/г по²³⁶). Тем не менее этот углеродный материал даже без дополнительной активации может представлять интерес как носитель для некоторых катализаторов.

Отметим, что разложение карбидов многих металлов может проводиться в вакууме^{221,234,237,238}), в плазме или токе инертного газа^{221,239}), при взаимодействии с кислотами²⁴⁰) или путем электролитического парциального растворения²⁴¹). В²⁴⁶) описан способ получения графита через карбиды алюминия: сначала сажа взаимодействует с алюминием при 1873 К в аргоне с образованием Al₄C₃, который в вакууме при 2273-2873 К возгоняется с разложением до Al + Al₂C₂, последний переносится в виде газа и разлагается на пластине из никеля с образованием чешуйчатого графита в виде частиц размером в несколько мм с величиной $d_{002} = 0.33536$ нм. Получение ПУМ из карбидов описано также в^{247,248}). В²⁴⁹) приведены результаты адсорбцион-

ных и газохроматографических исследований ПУМ из карбидов циркония и молибдена, полученных по²³⁴). С точки зрения хроматографии эти ПУМ отличаются повышенной удерживающей способностью по отношению к предельным углеводородам, их текстурные характеристики (без скобок - для ПУМ из ZrC, в скобках - для ПУМ из Mo₂C: V₂ 0.92 (1.13) см³/г; W₀ 0.65 (0.19) см³/г; E₀ 17.7 (13.2) кДж/моль, A^{N2} 1344 (2240) м²/г, A^{C6H6} 1700 (583) м²/г близки приведенным в табл. 23.

В целом разложение твердых неорганических углеродсодержащих соединений позволяет получать интересный набор ПУМ. Выбор метода их переработки должен, в конечном итоге, определяться экономическими соображениями - прямым использованием отходов или разработкой комплексной технологии производства редких и цветных металлов через карбиды, включающей одновременно и товарное производство ПУМ.

Аналогичные расчетные уравнения применимы и для анализа механизмов развития текстуры при газификации других углеродсодержащих систем, особенно не переходящих в жидкопластичное состояние.

Так, при получении углерод-углеродных композиционных материалов (УКМ) часто используется методика заполнения пористого пространства в объеме жесткой углеродной матрицы жидкими углеродсодержащими (смола, пек) с последующей их карбонизацией (и графитизацией). В исходном состоянии такое «связующее» заполняет полностью пористое пространство матрицы, после карбонизации (графитизации) степень заполнения объема пор U вычисляется по уравнению¹⁹⁸

$$U = (\rho_0/\rho)\beta \quad (85)$$

где ρ_0 и ρ - исходная и конечная плотность «связующего», β - выход кокса. Это уравнение тождественно уравнению (71), т.к. $U = 1 - \epsilon$ и $\beta = (1 - \gamma)$. Отметим, что при проведении n последовательных операций пропитка-карбонизация «остаточная» пористость ϵ_n определяется по¹⁹⁸) как

$$\epsilon_n = \epsilon_0 (1-U)^n \quad (86)$$

где ϵ_0 - исходная пористость.

Уравнения (85) и (86) могут быть использованы для расчетов объемных изменений при грануляции ПУМ со связующими.

Однако, применение уравнений (78-84) для анализа формирования текстуры полимеров типа ПВДХ, сарана, ПФФС и др. менее информативно из-за их объемной усадки. Они полезны лишь для расчета некоторых гипотетических предельных значений, которые могли бы быть реализованы в отсутствии усадки, расчета предельной усадки и т.д..

3.6. Заключение

Проведенный обзор и анализ показывают, что хотя многие твердые природные и синтетические углеродные материалы могут быть отнесены к ПУМ уже в исходном состоянии, т.к. обладают «открытой» пористой структурой и заметными адсорбционными свойствами, их дополнительная обработка с селективным удалением части компонентов позволяет целенаправленно развивать и регулировать текстурные характеристики всех уровней в широком диапазоне.

Кратко обобщим основные способы и механизмы, управляющие изменениями пористой структуры. Начнем с микропористости.

Основные механизмы развития микропористости обусловлены вскрытием имевшихся микропустот - вакансий и образованием новых вакансий при удалении отдельных микроструктурных групп (связанных функциональными группами с sp² формами углерода, дефектами гексагонов, металлическими компонентами в карбидах и т.д.). Для фиксации этих вакансий (далее называемых для краткости МВ-группами или микроструктурными вакансиями) в виде системы микропор необходима жесткость каркаса остающейся твердой фазы, по крайней мере, на уровне ее мезотекстурных элементов.

Развитие микропористости в твердой фазе позволяет отнести соответствующие процессы к классу топохимических, сопровождающихся выделением газообразных или других легко удаляемых продуктов реакции²¹²). Здесь зона реакции локализована на поверхности раздела фаз и перемещается в объем мезотекстурных элементов; рассмотренные выше способы каталитической активации также описываются подобной топохимической схемой, но реакционная поверхность в этом случае может соответствовать границе раздела катализатор - ПУМ. Макси-

мальному развитию микропористости способствует кинетический режим проведения топочимической реакции с минимизацией диффузионного сопротивления на всех уровнях, т.к. в противном случае зона реакции может локализоваться на внешней поверхности мезо- или макротекстурных элементов с соответствующим развитием лишь мезо- или макропор. Для снижения диффузионных ограничений исходный материал должен обладать достаточно дисперсной мезотекстурой, обеспечиваемой его исходной пористостью или предварительным измельчением.

Существенным фактором является распределение, концентрация и размеры МВ-групп. Прежде всего, они должны образовывать взаимосвязанную систему в объеме мезотекстурных элементов, обеспечивающую - по мере продвижения фронта реакции - их последовательную доступность. В свою очередь, размер микропор в совокупности определяется размерами и локальным размещением МВ-групп.

Суммарное объемное содержание МВ-групп равно расчетной пористости ϵ_p (см. уравнения 74,79), реально реализуемое - экспериментально измеряемой величине развиваемой пористости ϵ_z (равной суммарному объему образующихся микро- $\epsilon'_{ми}$, мезо- $\epsilon'_{ме}$ и макропор $\epsilon'_{ма}$, выраженному в $\text{см}^3/\text{см}^3$ тела). Соотношение между ϵ_p и ϵ_z зависит от исходной микроструктуры и условий проведения реакции.

Анализ данных для ПУМ, полученных из карбидов (табл.23) кроме CaC_2 , тefлона²²⁸⁻²³¹, а также активированных полукоксев из сарана (табл.16) и целлюлозы (табл.21) показывает удовлетворительное выполнение условия $\epsilon_p \approx \epsilon_z \approx \epsilon'_{ми}$, несмотря на большие значения ϵ_p (для ПУМ из тefлона $\epsilon_p = 0.76$, из MoC_2 $\epsilon_p = 0.69$, вискозы АХ-21 $\epsilon_p = 0.75$), что обусловлено микроструктурой и текстурой исходных материалов. В этих случаях можно полагать, что топочимические превращения сопровождаются лишь локальными смещениями остающихся углеродных атомов.

В то же время превращения систем с меньшей структурной (графитоподобной) упорядоченностью и плотностью сопровождаются существенно большими микроструктурными трансформациями, которые могут приводить к локальной или более обширной пластификации типа рассмотренной выше на примере ПВДХ и сарана. Так, например, при карбонизации целлюлозы

расчетный углеродный остаток¹⁶³) $\beta = 0.296$, соответствующая расчетная величина возникающих пор равна $V_p = 1.6 \text{ см}^3/\text{г}$, экспериментально измеренная величина $V_z = 0.2-0.3 \text{ см}^3/\text{г}$ ¹¹⁷). Это обусловлено значительной объемной усадкой в ходе карбонизации (расчеты по уравнению (79) при $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ дают $f_v = 0.62-0.64$, что согласуется с экспериментально измеренной в¹⁸³) величиной 0.64).

Для систем с низкой упорядоченностью (моделируемых «комом бумаги») условие $\epsilon'_{ми} \sim \epsilon_p$ выполняется лишь в ограниченной области значений $\gamma < 0.5-0.7$. Далее начинается образование мезопор по механизмам, показанным на рис.31, которые, в конечном итоге, сводятся к коалесценции близко расположенных МВ-групп. Этому способствует высокая объемная концентрация таких групп (высокие значения ϵ_p) и их неравномерное распределение. Здесь можно отметить, что механизмы коалесценции вакансий и самоуплотнения агрегатов из первичных частиц-графенов для многих ситуаций - по сути два способа описания одного процесса - в «системе пор» и в «системе частиц». При этом важна концентрация МВ-групп на мезотекстурном уровне, которая вряд ли может быть заметно снижена обычными методами формовки и механического прессования. Это положение подтверждено экспериментально в²⁴²).

В случае синтетических материалов более реальный способ воздействия - выбор условий полимеризации (поликонденсации), обеспечивающих получение исходного полимера с максимально плотным пространственным каркасом. Действительно, по^{242,248}) при получении ПУМ карбонизацией полимеров с рыхлой пространственной структурой развивались преимущественно мезопоры, а из полимеров того же состава, но с более высокой начальной плотностью - микропоры. Другой, более распространенный на практике способ - предварительная карбонизация с последующей окислительной активацией более плотного исходного материала. В ряде случаев полезен перевод полукокса в кокс. Так, например, повышение температуры коксования в ограниченном диапазоне температур часто приводит к заметному росту объема и поверхности микропор²⁴²). Наконец, объем микропор может быть увеличен при заполнении пористого пространства исходного материала углеродсодержащими компонентами, преобразующимися при последующей термообра-

ботке в кокс с микропористой текстурой²⁴²), (но следует учитывать возможность неаддитивных изменений, обусловленных взаимодействием компонентов). При получении таким способом микропористых адсорбентов желательно, чтобы подобное взаимодействие способствовало преобразованию основного компонента в микропористый; при приготовлении катализаторов представляют интерес и ситуации, когда микропористая структура дополнительно введенного компонента лишь регулирует доступ реагентов к частицам основного компонента катализатора²¹¹).

Дополнительные возможности регулирования объема и размера микропор связаны с высокотемпературной обработкой ПУМ.

Мезо- и макропористость во многих случаях задается характеристиками исходного материала, условиями его первоначальной обработки (измельчение, прессование, фракционирование, отмычка от примесей и т.д.), но дополнительно может быть направленно изменена. Способы регулирования мезотекстуры в области преимущественно малых пор основаны на высоких степенях обгара при активации, использовании исходных материалов с низкой исходной плотностью, высокотемпературной обработке. Мезопоры в диапазоне порядка десятков нм могут быть получены при окислении ПУМ в присутствии нанесенных на их поверхность металлических катализаторов типа Ni, Ag и др.

Макропористость может эффективно регулироваться режимами измельчения и формовки частиц определенного размера, введением добавок, удаляемых после формовки путем растворения, окисления и т.д.. Отдельно следует отметить возможность нежелательного появления макропористости при формовке ПУМ. Так, по^{244,245} при экструзии графита из-за возникающих напряжений образуются макропоры (микротрещины), ориентированные под углом ~ 45° к внешней поверхности, существенно снижающие прочность продукта.

Литература

1. Дубинин М.М., Онусайтис Б.А. в кн. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. - Пермь. - 1969.
2. Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. - М.: Наука. - 1983. - с.324.

3. Бутырин Т.М. Высокопористые углеродные материалы. - М.: Химия. - 1976. - с.192.
4. Кричко А.А., Лебедев В.В., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. - М.: Недра. - 1979. - с.214.
5. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. - Л.: Химия. - 1984. - с.216.
6. Wigmans T. Carbon. - 1989. - v.27. N1. - p.13-22.
7. New trend in coal science. - Dordrecht-Boston-London: Kluwer Acad. Publ. - 1988. - p.529.
8. Wilson I. Fuel. - 1981. - v.60. - p.823.
9. Jungten H. Fuel. - 1986. - v.65. N10. - p.1436.
10. Walker P.L. Carbon. - 1986. - v.24. N4. - p.379.
11. Nicco R., Aquarance E. - ibid. - 1978. - v.16. - p.31.
12. Inagaki M., Washiyama M., Sakai M. - ibid. - 1988. - v.26. N2. - p.169.
13. Oberlin A., Villey M., Combaz A. - ibid. - 1978. - v.16. - p.73.
14. Fitzer E., Mueller K., Schaefer W. in "Chemistry and Physics of Carbon". - 1971. - v.7. - p.238.
15. Модорский С. Термическое разложение органических полимеров. - М.: Мир. - 1967. - с.328.
16. Жармен Дж. Каталитические превращения углеводородов. - М.: Мир. - 1972. - с.308.
17. Parks G.S., Huffman H.M. Free energy of some organic compounds. - Reinhold. N4. - 1932.
18. Полинг А. Общая химия. - М.: Мир. - 1974. - с.846.
19. Mackay H.A. Carbon. - 1970. - v.8. - p.517.
20. Tromp P.I.I., Mouljn I. in "New Trends in coal Science ed. by Y.Yurum". Kluwer Acad. Publ., Dordrecht. - 1988. - p.305.
21. Chemistry of coal conversion. ed. by R.H.Schlosberg. Plenum Press. - 1985. N4.
22. Chemistry of coal utilization ed. by M.A.Elliott. John-Wiley Inter.Sci. - 1981. - p.665.
23. Браун М., Доллиморе Д.Е., Галвей А. Реакции твердых тел. - М.: Мир. - 1983. - с.360.
24. Wiser W.H. Am.Chem.Soc.Symp.Ser. - 1978. - v.71. - p.29.
25. Spiro C.L. Fuel. - 1981. - v.60. N12. - p.1121.
26. Gan H., Nandi S.P., Walker P.L. - ibid. - 1972. - v.61. N10. - p.272.

27. Yang R.T., Saunders J.I. -*ibid.* -1985. -p.616,621.
28. Бирюков Ю.А. Термическая деструкция спекающихся углей. -М.: Металлургия. -1980. -с.120.
29. McEnaney V., Masters K.I. *Thermochim acta.* -1984. -v.82. -p.81.
30. Bartle K.D. - *ibid.* -p.169.
31. Larsen I.W. - *ibid.* -p.73.
32. Solomon P., Hamblen D.G. et al. *Fuel.* -1988. -v.2. -p.40; -1990. -v.6. -p.754.
33. Татар А.А. Физико-химия полимеров. -М.: Химия. -1978. -с.544.
34. Mochida I., Oyama T., Korai Y., Oing Kci. *Fuel.* -1988. -v.67. N9. -p.1171.
35. Marsh H., Butter I. in "Characterization of porous solids". -Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.139.
36. Pajares I.A., Pis J.J., Fuertes A.B., Peroz A.I. in "Characterization of porous solids". -Amsterdam: Elsevier. -1991. -p.349.
37. Pis J.J., Menendez R., Lovenzana I.I. -*ibid.* -p.459.
38. Sadeghi M.A., Sadeghi K.M., Ten Fu Yen. *Carbon.* -1989. -v.27. N2. -p.233.
39. Fitzer R. -*ibid.* -1987. -v. 25. -p.621.
40. Tromp P.J.J., Karsten P.J.A., Jenkins R.G., Jacob A. -*ibid.* -1986. -v.65. -p.1450.
41. Laine J., Calafat A., Labady M. -*ibid.* 1989. -v.27. -p.191.
42. Wachowska H., Pawlak W., Andrzejak A. *Fuel.* -1983. -v.62. -p.85.
43. Hg S.H., Fung D.R.C., Kim S.D. *Fuel.* -1984. -v.69. -p.1564; -1988. N67. -p.700.
44. Rist L.P., Harrison D.P. -*ibid.* -1985. -v.64. -p.291.
45. Nandi S.P., Romadass V., Walker P.L. *Carbon.* -1964. -v.2. -p.199.
46. Walker P.L., Austin L.G., Nandi S.P. *Chemistry and Physics of Carbon.* -1966. -v.2. -p.257.
47. Balek V., Koranyi A. *Fuel.* -1990. -v.69. -p.1502.
48. Verma S.K., Walker P.L. *Carbon.* -1990. -v.28. -p.175.
49. Ehrburger P., Addoun F., Donnet I.B. *Fuel.* -1988. -v.67. -p.1228.
50. Kosaoka S., Sakata V., Shimada M. *Fuel.* -1987. -v.66. -p.697.
51. Mahajan O.P., Walker P.L. -*ibid.* -1979. -v.58. -p.333.

52. Martinez-Alonso A., Charcosset H., Perrichon V. IUPAC Symposium on characterization of Porous solids. -Alicante. 1990. -p.387.
53. Ермоленко И.Н., Люблинер И.П., Гулько И.В. Элементосодержащие угольные волокнистые материалы. -Минск: Наука и техника. -1982.
54. Oberlin A., Rouchy I.P. *Carbon.* -1971. -v.9. -p.39.
55. Austerman S.B. in "Chemistry and Physics of Carbon". -1968. -v.4. -p.137.
56. Fitz J.D., Pennock G.M., Taylor G.H. *Carbon.* -1991. -v.29. -p.139.
57. White J.L., Sheafter B.M. *Carbon.* -1989. -v.27. N6. -p.697.
58. Lynch L.J., Webster D.S., Sakurovs R. *Fuel.* -1988. -v.67. -p.579.
59. Bradburn M., Coulsov C.A., Rushbrooke G.S. *Proc. Roy. Soc. -Edinburgh.* -1946. 62A. 336.
60. Taylor H.S., Eyring H., Sherman A. *J.Chem.Phys.* 1. -1933. 68.
61. Broons I.D., Taylor G.H. in "Chemistry and Physics of Carbon". -1968. -v.4. -p.248.
62. Marsh H., Walker P.L. *Carbon.* -1979. -v.15. -p.229.
63. Honda H. -*ibid.* -1988. -v.26. N2. -p.139.
64. Lebedev Yu.A., Khirehov A.P., Chuirilov A.N. -*ibid.* -1986. -v.24. N6. -p.719.
65. Bourrat X., Oberlin H., Escalir J.L. *Fuel.* -1986. -v.65. -N11. -p.1490; -1987. -v.66. -p.542.
66. Weishauptova Z., Hedek J. -*ibid.* -1991. -v.70. -p.235.
67. Edstrom T., Lewis I.C. *Carbon.* -1969. -v.7. -p.81.
68. Dell M.B. -*ibid.* -1986. -v.24. N4. -p.437.
69. Broox J.D., Collin P.J., Silberman H., Taylor G.H. -*ibid.* -1966. -v.4. -p.375.
70. Глущенко И.М., Цвенишвили В.Ж., Ольферт А.Н., Долгих Щ.Ф. -ХТТ. -1988. N5. -с.108.
71. Zimmer J.E., Weitz R.H. *Carbon.* -1988. -v.26. -p.579.
72. Kumogai H., Yokono T., Sonada Y. *Fuel.* -1988. -v.67. -p.515.
73. Ehrburger P., Lahaye J. -*ibid.* -1984. -v.63. -p.494.
74. Inagaki M., Washiyama M., Sakai M. *Carbon.* -1988. -v.26. -p.169.

75. Solum M., Pugmera R.J., Grant D.M. *Energy and Fuel*. -1989. -v.30. N1. -p.40.
76. Rouzand J.N., Oberlin A. *Carbon*. -1989. -v.27. -p.517.
77. Huttepain M., Oberlin A. -*ibid.* -1990. -v.28. -p.103.
78. Jungten H., Richter E. *Fuel*. -1988. -v.67. -p.775.
79. Palmer H.B., Sheler M. in "Chemistry and Physics of Carbon". -1968. -v.4. -p.85.
80. Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г. и др. *Ядерный графит*. -М.: Атомиздат. -1967. -с.280.
81. Levendis Y.A., Flagen R.C. *Carbon*. -1989. -v.27. -p.265.
82. Fitzer E., Shaffer W., Yamada S. -*ibid.* -1969. -v.6. -p.643.
83. Kipling J.J., Wilson R.B. *Trans.Farad.Soc.* -1960. -v.56. -p.557-562.
84. Franklin R.E. *Trans.Farad.Soc.* -1949. -v.45. -p.274; *Acta Cryst.* -1950. -v.3. -p.107; -1951. -v.4. -p.253.
85. Dacey I.R., Thomas D.G. *Trans.Farad.Soc.* -1954. -v.50. -p.7.
86. Dacey I.R., Barradas R.G. *Canad.J.Chem.* -1963. -v.41. -p.180.
87. Pierce C., Willey I.W., Smith R.N. *J.Phys.Chem.* -1949. -v.53. -p.669.
88. Adams L.B., Boucher E.A., Everett D.H. *Carbon*. -1970. -v.8. -p.761; -1978. -v.16. -p.75.
89. Roberge P.R., R.Beaudoin; I.F.Berthiaume. *Carbon*. -1988. -v.26. -p.173.
90. Ainscough A.N., Dollimore D., Heal G.R. *Carbon*. -1973. -v.11. -p.189.
91. Boucher E.A., Cooper R.N., Ewerett D.H. -*ibid.* -1970. -v.8. -p.597.
92. Lamond T.G., Metcalfe J.E., Walker P.L. -*ibid.* *Carbon*. -1965. -v.3. -p.59.
93. Bault E.H., Campbell H.G., Marsh H.M. -*ibid.* -1969. -v.7. -p.269.
94. Walker P.L., Austin L.G., Nanadi S.P. *Chem. and Phys. of Carbon*. -1966. -v.2. -p.257.
95. Фальчук В.М.Б. Плаченнов Т.Г. *Ж.П.Х.* -1969. -т.42. -с.376.
96. Мусакина В.П., Плаченнов Е.Г. *Ж.П.Х.* -1969. -т.426. -с.1041.
97. Marsh H., Siemieniowska. *Fuel*. -1967. -v.46. -p.441.
98. Metcalfe I.E. -*ibid.* -1963. -v.42. -p.233.
99. Walker P.L. *Nature*. -1956. -v.178. -p.1001.
100. Тарковская И.А. *Окисленный уголь*. -Киев: Наукова думка. -1981. -с.200.
101. Mc Kee D.W. in "Chemistry and Physics of Carbon". -1981. -v.16. -p.1.
102. Yang R.T. -*ibid.* -v.-19. -p.163.
103. Walker P.L., Shelaf M., Anderson R.A. -*ibid.* -1968. -v.4.
104. Hennig G.R. -*ibid.* -1966. -v.2. -p.1.
105. Miura K., Hashimoto K., Silveston P.L. *Fuel*. -1989. -v.68. -p.1461.
106. Grisdale R.O. *J.Appl.Phys.* -1963. -v.24. -p.1291.
107. Thomas K. *Chemistry and Physics of Carbon*. -1965. -v.1. -p.211.
108. Wolf W.F. *J.Phys.Chem.* -1959. -v.63. -p.653.
109. Дубинин М.М., Федосеев Д.В. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1982. N2. -с.246.
110. De Groot W.F., Richards G.N. *Carbon*. -1989. -v.27. -p.247.
111. Walker P.L., Rusinensko F., Austin L.G. *Adv.Catalysis*. -1959. -v.11. -p.133.
112. Cariaso O.C., Walker P.L. *Carbon*. -1975. -v.13. -p.233.
113. Lenares-Solano A., Mahajan O.P., Walker P.L. *Fuel*. -1979. -v.58. -p.327.
114. Сеттерфильд И.Н. *Массопередача в гетерогенном катализе*. -М.: Химия. -1976. -с.328.
115. Thiele E.W. *Industr. and Eng.chem.* -1939. -v.31. -p.916.
116. Fairbridge C., Palmer A.D., Ng S.H., Furinsky E. *Fuel*. 1987. -v.66. -p.688.
117. McEnaney B., Dovastun N. *Carbon*. -1975. -v.13. -p.515.
118. Hermann G., Huttenger K.J. -*ibid.* -1986. -v.24. -p.705.
119. Marsh H., Rand B. -*ibid.* -1970. -v.8. -p.10; -1971. -v.9. -p.47,63,79.
120. Tomkow K., Jankowska A., Crechowski F., Siemieniowska T. *Fuel*. -1977. -v.56. -p.101.
121. Walker P.L., Taylor R.L., Ranish I.M. *Carbon*. -1991. -v.29. -p.411.
122. Hoffman W.P. -*ibid.* -1991. -v.29. -p.769.
123. Calahorro V., Cano T.Ch., Serrano V.G. *Fuel*. -1987. -v.66. -p.479.

124. Donnet J.B., Coudere P., Kobel L., Papirer E. Carbon. -1970. -v.8. -p.63.
125. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. Изв. АН СССР, сер.хим. -1961. N2. -с.201.
126. Freeman E.M., Marsh H. Carbon. -1970. -v.8. -p.10.
127. Stoeckli H.F., Ballerini L., de Bernardini S. -ibid. -1989. -v.27. -p.501.
128. Stoeckli H.F. Carbon. -1990. -v.28. -p.1
129. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. Ж.физ.химии. -1950. -т.29. -с.1262.
130. Изотова Т.И., Дубинин М.М. Ж.физ.химии. -1965. -т.39. -с.2796.
131. Miura S., Silveston P.L., Hashimoto K. Carbon. -1975. -v.13. -p.391.
132. Cavalas G.R. AIChem.Eng.J. -1980. -v.26. -p.577.
133. Hurt R.H., Dudek D.R., Longwell J.P., Sarofim A.F. Carbon. -1988. -v.26. -p.433.
134. Tseng H.P., Edgor T.F. Fuel. -1989. -v.68. -p.114.
135. Zygourakis K., Arril P., Amundsen N.R. Ind.Eng.Chem.Fund. -1982. -v.21. -p.1.
136. Radovic L.R., Walker P.L., Jenkins R.G. Fuel. -1983. -v.62. -p.849.
137. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир. -1976.
138. Cuyres R., Planchon D., Brackman C. -Fuel. -1985. -v.64. -p.1375.
139. Taylor N.D., Bell A.T. -ibid. -1980. -v.59. -p.499.
140. Уайткерет Д.Д., Митчелл Т.О., Фаркаши К. Ожижение угля. -М.: Мир. -1986. -с.256.
141. McKee D.W. Fuel. -1983. -v.62. -p.170.
142. Mobley D.P., Bell A.T. -ibid. -1979. -v.58. -p.661; -1980. -v.59. -p.507.
143. Fowler T.G., Bartle K.D., Kandiyacti R. -ibid. -1988. -v.67. -p.1249.
144. Yokono T., Kohno T., Sanada Y. -ibid. -1985. -v.64. -p.411.
145. Kandiyoti R., Lazaridis J.J., Dyrold B., Weerasinghe G.R. -ibid. -1984. -v.63. -p.1583.
146. Struck R.T., Zielka C.W. -ibid. -1981. -v.60. -p.795.
147. Wigmans T., Elfring R., Moulijn I.A. Carbon. -1983. -v.21. -p.1.
148. Miura K., Hashimoto K., Silverston P.L. Fuel. -1989. -v.68. -p.1461.
149. Saber J.M., Kreister K.B., Falconer J.L., Brow L.F. J.Catalys. -1988. -v.109. -p.329.
150. Lang R.J. Fuel. -1986. -v.65. -p.1324.
151. Hippo E.J., Jenkins R.G., Walker P.L. -ibid. -1979. -v.51. -p.338.
152. McKee D.W., Chatteraji D. Carbon. -1978. -v.57. -p.194.
153. Verac M.J., Bell A.T. Fuel. -1978. -v.57. -p.194.
154. Baker R.T.K. Carbon. -1986. -v.24. -p.715.
155. Ranish I.M., Walker P.L. -ibid. -1990. -v.28. -p.887.
156. Holmes J., Emmett P.H. -J.Phys.Colloid.Chem.-1947. -v.57. -p.1276
157. Ferras A.M.C. Fuel. -1988. -v.67. -p.1237.
158. Mochida I., Nakamura E.I. Carbon. -1975. -v.13. -p.429.
159. Суринова С.И. ХТТ. -1988. N5. -с.86.
160. Бойкова Г.И., Баканова Э.Ф., Ратгаузер И.М., Плаченнов Т.Г. в сб. "Получение, структура и свойства сорбентов". -Л.: ЛТИ им.Ленсовета. -1975. -с.14.
161. Ehrburger P., Addoun A., Addoun F., Donnet J.B. Fuel. -v.65. -p.1447.
162. Belba F.R., Rico D.P., Gomis A.F.M. Ind.Eng.Chem.Prod. Res.Dev. -1984. -v.23. -p.266,269.
163. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. Ж.физ.химии. -1950. -т.24. -с.470.
164. Laine J., Calafat A., Labady M. Carbon. -1989. -v.27. -p.191.
165. Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ. -1975. -т.16. -с.732.
166. Neimarc A.V., Kheifetz L.I., Fenelonov V.B. IEC Product and Res. and Devel. -1981. -v.20. -p.439.
167. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. -Новосибирск: Наука. -1983. -с.264
168. O'Brien R.j., Brierst G.M., Kandiyati R. -Fuel.-1989.-v.66. -p.711.
169. Хувинк Р., Ставерма А. Химия и технология полимеров. -М.-Л.: Химия. -1966. -с.750.
170. Филалков А.С. Углеграфитовые материалы. -М.: Энергия. -1979. -с.320.
171. Калиновский Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. -М.: Легк. индустр. -1966. -с.319.

172. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. -Л.: -1976. -с.367.
173. Роговин З.А. Химия целлюлозы. -М.: -1972. -с.519.
174. Голова О.П., Крылова Р.Г., Николаева И.И. Высокомол. соединения. -1959. -т.1. -с.1295.
175. Голова О.П., Пахомов А.М., Андриевская Е.А. Изв. АН СССР, сер.хим. -1957. N3. -с.389; N12. -с.1409.
176. Чиркова Е.А. Высокомол. соединения. -1989. -т.31. -с.1521,1528.
177. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений. -М.: Лесн. пром. -1973.
178. Byrne G.A., Gardiner D., Holmes F.H. J.Appl.Chem. -1966. -v.16. -p.81.
179. Фадеев Г.Н., Гаврилова Е. Ж.физ.химии. -1968. -т.42. -с.3075.
180. Skanson J.W. in «Characterisation of porous solids». -London: Soc.Chem.Ind. -1979. -p.339.
181. Ружичка Д., Кулачек Л. Высокомолек. соединения. -1962. -т.4. -с.1103.
182. Stone J.E., Scallon A.M. Pulp. and Paper Mag. Canada. -1965. -v.66. -p.407.
183. Tang M.M., Bacon R. Carbon. -1964. -v.2. -p.211.
184. Higgins H.G. J.Polymer Sci. -1958. -v.28. -p.645.
185. Atkinson D., McLeod A.I., Sing K.S.W. Carbon. -1982. -v.20. -p.339.
186. Carrott P.J.M., Freeman I.I. -ibid.-1991.v.29.-p.499.
187. Ainscough A.N., Dollimore D., Spooner P. - in "Adsorption of the gas Solid and liquid-Solid interfece". -Amsterdam: Elsevier. -1982. -p.187.
188. Ismail I.M.K. Carbon. -1990. -v.28. -p.401; -1991. -v.29. -p.119.
189. Oberlin A., Rouchy I.P. -ibid. -1971. -v.9. -p.39.
190. Freeman J.J., Gimblett F.G.R., Roberts R.A., Sing K.S.W. -ibid. -1987. -v.25. -p.559; -1988. -v.26. -p.7.
191. Freeman J.J., Gimblett F.G.R. -ibid. -1988. -v.26. -p.501.
192. Carrott P.J.M., Sing R.S.W. in "Characterization of porous solids". -Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.77.
193. Masters K.J., McEnaney. Carbon. -1984. -v.22. -p.595.
194. Roberts R.A., Sing K.S.W., Tryathi V. Langmuir. -1987. -v.3. -p.331.
195. Carrott P.J.M., Roberts R.A., Sing K.S.W. Characterization of Porous Solids. -Amsterdam: Elsevier Sci.Publ. -1988. -p.89.
196. Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. -М.: Химия. -1982. -с.272.
197. Коротич В.И. Теоретические основы окомкования железнорудных материалов. -М.: Metallургия. -1966.
198. Rumpf H. Chem.Eng.Technix. -1958. -v.30. -p.144.
199. Peronius N., Sweeting T. J.Powder Technol. -1985. -v.42. -p.113.
200. Clark D.E., Marsh H. Fuel. -1989. -v.68. -p.1023.
201. Huttinger K.J. in "Carbon Fiber Filaments and Composites". -Kluwer Acad.Publ. -1990. -p.245,301.
202. Taylor I.W. Fuel. -1988. -v.67. -p.1495.
203. Barge J., Klose W. -ibid. -1989. -v.68. -p.1394.
204. Никонова Ю.В.Б Ворожбитова Л.Н.Б Заверткина Л.И. ХТТ. -1990. N5. -с.116.
205. Levendis Y.A., Flagan R.C. Carbon. -1989. -v.27. -p.265.
206. Schmitt C.R. -ibid. -1969. -v.7. -p.675.
207. Mackay H.A. -ibid. -1970. -v.8. -p.517.
208. Taylor I.W., Coban A. Fuel. -1987. -v.66. -p.141,1274.
209. Miura K., Hayashi I. Carbon. -1991. -v.29. -p.653.
210. Schmitt J.L., Walker P.L. -ibid. -1972. -v.10. -p.87.
211. Schmitt J.L. -ibid. -1991. -v.29. -p.743.
212. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. -М.:Мир. -1976. -с.70,375.
213. Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ. в печати. -1994.
214. Ozetzký D. Carbon. -1974. -v.12. -p.517.
215. Inagaki M., Toaka K., Noda T. -ibid. -1971. -v.9. -p.94.
216. Clark I.N., Glasson D.R., Jayaweera S.A.A. Thermochim. Acta. -1986. -v.103. -p.193.
217. Mohun W.A. патент США N3066099. -1962.
218. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Тетенов В.В., Матюхин Г.В. Ж.прикл.химии. -1981. -т.54. -с.1464.
219. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Самонин В.В. -ibid. -1981. -т.54. -с.2458.
220. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Гаврилов Д.Н. -ibid. -1982. -т.55. -с.46, 272.

221. Самонин В.В., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф. - *ibid.* - 1986. - т.59. - с.1102; 1481; 2263.
222. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Бабкин О.Э. и др. - *ibid.* - 1986. - т.59. - с.1618.
223. Самонин В.В., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф. и др. - *ibid.* - 1987. - т.60. - с.2357.
224. Бабкин О.Э., Ивахнюк Г.К., Федоров Н.Ф. - *ibid.* - 1984. - т.57. - с.504,1719.
225. Гельд П.В., Микулинский А.С., Полякова М.С., Селинский А.П. - *ibid.* - 1974. - т.20. - с.800.
226. Шефер Г. Химические транспортные реакции. - М.: Мир. - 1964. - с.189.
227. Weisweiler W., Hageshwar G.D. Carbon. - 1975. - v.13. - p.175.
228. Jansta J., Dousek E.P., Patzelova V. - *ibid.*
229. Dousek E.P., Jansta J. Electrochim. Acta. - 1973. - v.18. - p.673.
230. Jansta J., Dousek E.P. Carbon. - 1980. - v.18. - p.13.
231. Palsbauer Z., Baldrian J., Jansta J., Dousek E.P. - *ibid.* - 1979. - v.17. - p.317.
232. Фенелонов В.Б. Докторская дисс. - Новосибирск. - 1976.
233. Дубинин М.М., Кадлец О., Онусаитис Б.А. Изв. АН СССР, сер хим. - 1988. N5. - с.977.
234. Федоров Н.Ф., Ивахнюк Г.К., Гаврилов Д.Н. и др. в сб. "Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности". - М.: Наука. - 1983. - с.20.
235. The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides. - ed by Freer R. - Dordrecht/Boston/London: Kluwer Acad. Publ. - 1990. - p.734.
236. Boehm H.P. Carbon. - 1978. - v.16. - p.385.
237. Болгар А.С., Турчанинов А.Г. Термодинамические свойства карбидов. - Киев: Наук. думка. - 1983.
238. Косолапова Т.Я. Карбиды. - М.: Металлургия. - 1968.
239. Панфилов С.А., Цветков Ю.В. - в сб. "Металлургия цветных и редких металлов". - М.: Наука. - 1967. - с.116.
240. Косолапова Т.Я. Ж. ВХО им. Менделеева. - 1979. N3. - с.244.
241. Koyama K., Hashimoto J. Trans.Jap.Inst.Metals. - 1978. - v.19. - p.625.
242. Плаченев Т.Г. в сб. "Адсорбция в микропорах". - М.: Наука. - 1983. - с.192.
243. Плаченев Т.Г., Севрюгов Л.Б., Ивахнюк Г.К. и др. в сб. "Адсорбенты, их получение, свойства и применение". - Л.: Наука. - 1978. - с.22.
244. Jones V.F., Wright M.C. Carbon. - 1970. - v.8. - p.689.
245. Jones V.F., Duncan D.G. - *ibid.* - 1971. - v.9. - p.229.
246. Inagaki M., Toaka K., Noda T. Carbon. - 1971. - v.9. N1. - p.94.
247. Badami D.V. - *ibid.* - 1965. - v.3. - p.53.
248. Ishii T. - Denki-Kagaku. - 1967. - v.35. - p.688.
249. Бардина И.А., Калашников Е.В., Королева Н.В., Никитин Ю.С., Шонил Н.К. Ж.физ.химии. - 1991. - т.65. N11. - с.3011.
250. Jehlicka J., Rouzaud J. - Carbon. - 1992. - v.30. - p.1133

ГЛАВА 4. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ ПУМ ПРИ НЕКАТАЛИТИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Термическое разложение газообразных углеводородов сопровождается сложным комплексом реакций, кратко рассмотренных в разделе 3.1.1. Образующийся углерод конденсируется и осаждается вблизи зоны его образования в виде частиц сажи или пироуглерода (ПУ), в основном различающихся по степени трансформаций в газовой фазе¹⁻⁷). Продукты осаждения в высокотемпературной области 2000-2500 К часто выделяют в отдельную группу, называя их пирографитом^{1,4}), а пироуглерод в зарубежной литературе обычно называют CVD (chemically vapor deposited carbon).

Изменения условия пиролиза зачастую позволяет получать из одного и того же исходного вещества продукты, резко различающиеся по свойствам: от легких пушистых саж до плотных изотропных пироуглеродных покрытий с металлическим блеском, высокой прочностью и электропроводностью. Это удивительное разнообразие свойств, обусловленное структурными и текстурными особенностями, позволяет использовать продукты пиролиза для эффективного решения разнообразных задач вплоть до антибатных по смыслу. Так, сажи из-за их низкой теплопроводности - высокоэффективные термостойкие теплоизоляторы, а материалы из плотного ориентированного ПУ благодаря их высокой теплопроводности используются для теплоотвода в соплах ракет; низкая прочность обеспечивает их широкое применение в качестве смазочных материалов, а полученные во многих случаях из того же сырья, но по другой технологии высокопрочные конструкционные композиционные материалы используются в авиации и космонавтике⁴).

Принципиальные механизмы образования ПУ и саж подобны и могут быть рассмотрены совместно. Предварительно полезно отметить, что в адсорбции и катализе до недавнего време-

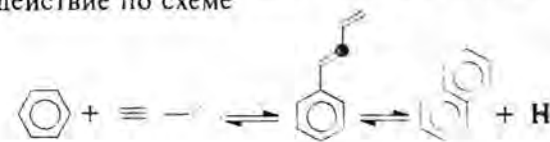
ни использовались лишь сажи - как удобный модельный объект при исследовании закономерностей адсорбции, а также в качестве носителя для хроматографии^{8,9}). В настоящее время существенно возрос интерес к все более широкому использованию как саж (называемых также техническим углеродом), так и различных форм ПУ в качестве носителей для катализаторов, непосредственно катализаторов, а также адсорбентов, хемосорбентов и ионообменников¹⁰⁻¹³).

4.1. Общие механизмы формирования

Пиролиз углеродсодержащих соединений в газовой фазе - это сложный многоступенчатый процесс, состоящий из разветвляющейся последовательности реакций, многие детали которых остаются до сих пор дискуссионными¹⁻⁷). Механизмы этих процессов, подобно рассмотренным при твердо- или жидкофазном пиролизе, включают образование радикалов на стадиях дегидрогенизации, реакции циклизации, dealкилирования, ароматизаций, химической конденсации и т.д., а в итоге, что наиболее важно для целей данной работы, приводят к переходу от преимущественно sp^3 к sp^2 гибридизации с образованием плоских полиароматических графенов.

Наиболее подробно рассмотрены механизмы пиролиза метана, где по¹⁹) при 1303-1363 К основными первичными продуктами являются атомарный углерод, водород и ацетилен, последний трансформируется по схеме: ацетилен \rightarrow бензол \rightarrow нафталин \rightarrow антрацен (фенантрен или аценафтилен) и далее в полиароматические молекулы со все большим числом сконденсированных ядер.

Подобная схема превращения является достаточно общей. Так, по⁷) при пиролизе бензола часть колец разрывается с образованием ненасыщенных алифатических фрагментов, часть превращается в бензол-радикалы с выделением водорода. Дальнейшее взаимодействие по схеме



приводит к циклизации. Последующее повторение стадий образования ароматических радикалов и их взаимодействия с ацетиленовыми фрагментами приводит к нарастанию числа ароматических циклов. Если исходный материал не содержит ароматики, то по^{7,20)} суммарная кинетика процесса может лимитироваться скоростью образования первого ароматического кольца.

Концентрация каждого промежуточного продукта определяется конкуренцией реакций его образования и последующего превращения, и в итоге зависит от начальной концентрации, вида и расхода исходных веществ, температуры и времени до момента осаждения, которое при прочих равных условиях обычно обратно пропорционально величине поверхности осаждения^{3,4)}. При осаждении в пористую матрицу глубина проникновения реагентов определяется правилом Тиле (соотношением скорости реакции и скорости диффузии⁴⁾, которое по²⁰⁾ формально учитывает и эффекты торможения, связанные с выделением продуктов реакции, например, H_2 при пиролизе CN_4 .

Предложенные разными авторами механизмы, основанные на разных теоретических предположениях и исследовании разных конкретных систем, приведены в^{2-7,20)}, математические модели осаждения ПУ в пористой матрице развиты, например, в^{7,21-23)}. Собственно формирование текстуры ПУМ определяется при прочих равных условиях степенью развития процессов трансформаций в газовой фазе (процессы группы А) и на поверхности осаждения (процессы группы В).

Процессы в газовой фазе включают стадии: а) образования молекул полиароматики; б) их коалесценции в кластеры - ядра первичных частиц сажи; в) агрегации этих кластеров при соударениях; г) осаждения и взаимодействия исходных и промежуточных продуктов на поверхности образовавшихся частиц и агрегатов.

Стадия образования первичных ядер сажи при низких температурах (1000-1300 К) может осуществляться по механизмам зародышеобразования с соответствующим пересыщением²⁴⁾, но при более высоких температурах переход к ядрам - частицам происходит непрерывно без пересыщения⁷⁾. Скорость агрегации первичных частиц определяется по⁷⁾ уравнением Смолуховского, а при больших концентрациях частиц ($>10^{18}$ шт/ m^3) число агрегатов в единице объема пропорционально $(T^{1/2} f_p^{1/6} t^{-6/5})$, где f_p - доля объема, соответствующая частицам, t - время. На ста-

дии образования первичных частиц даже в высокотемпературных ($T > 1300$ К) условиях по⁷⁾ осаждается ~ 10% общего выхода твердой фазы, а основная масса углерода осаждается на поверхности ранее образовавшихся частиц и агрегатов. При этом в низкотемпературной ($T < 1300$ К) области скорость осаждения пропорциональна суммарной величине образовавшейся поверхности, а при более высоких температурах - лишь активной доле поверхности^{5,7)}.

Кинетика процессов типа «а» и «б» имеет первый порядок по концентрации⁵⁾, но разные энергии активации. Например, при пиролизе CN_4 энергия активации процессов группы «а» в среднем 317 кДж/моль, а группы «б» - 227 кДж/моль; при пиролизе ацетилена, соответственно, 143 и 133 кДж/моль. Водород является ингибитором, его наличие снижает порядок реакции, возможно, из-за вывода свободных радикалов; увеличение поверхности осаждения, в свою очередь, может увеличивать порядок из-за стабилизации радикалов⁵⁾.

На рис.35 показана общая схема процессов текстурообразования при пиролизе в газовой фазе с осаждением на гладкой поверхности, основанная на результатах^{2,4,5)}.

При низкой температуре и ограниченной скорости осаждения V_{oc} (для CN_4 - 1173-1673 К и V_{oc} до 50 мкм/час)²⁾ в газовой фазе образуются полигексагоны разного размера, осаждающиеся в виде ПУ со слоистой структурой («ламинарный» пироуглерод²⁾), см. рис.35а. Его текстура образована волнистыми приблизительно параллельно упакованными турбостратными слоями, возникающими в результате срастания подходящим образом ориентированных гексагонов на поверхности (аналог процессов стадии III при спекании, см. рис.23).

При увеличении начальной концентрации реагентов C_0 и малой величине доступной поверхности осаждения A_{oc} , кроме отмеченных механизмов «а» и «б», возможен механизм «с»: конденсация гексагонов в газовой фазе с образованием кластеров - зародышей частиц сажи (рис.35в). При высоких температурах (1673-2173 К) эти кластеры превращаются в жидкоподобные капли, способные коалесцировать в более крупные, дающие при охлаждении частицы сажи^{2,4,6)}. Состав этих капель, по-видимому, близок составу мезофазы, образующейся при коксовании (см. раздел 3.1.1).

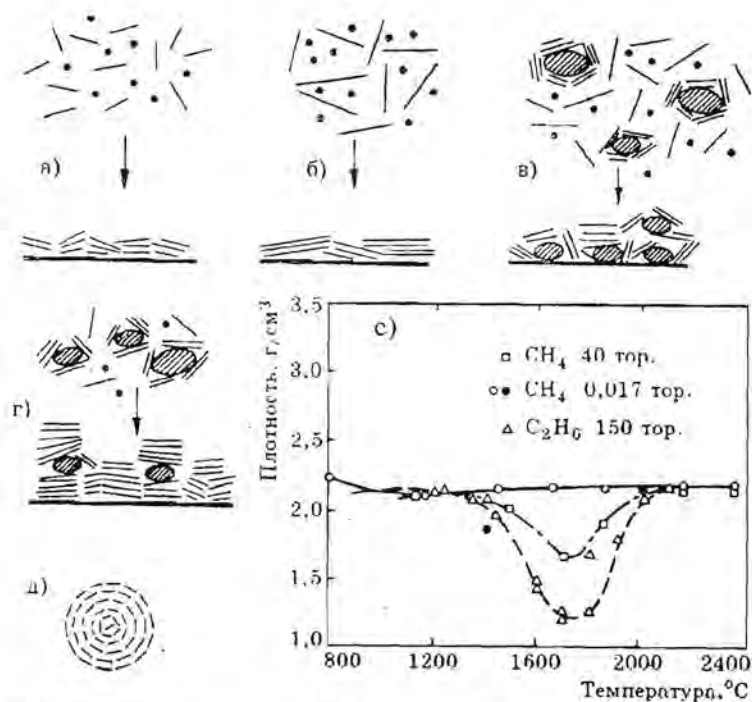


Рис.35. Схема механизмов процессов осаждения ПУ на поверхность (•• - малый фрагмент, — - полиароматическая молекула, ● - капля). а) низкая концентрация газа C_0 , большая поверхность осаждения A ; б) большие значения C_0 и A ; в) большие C_0 , малые A , образование капли в газовой фазе; г) высокая температура, низкая C_0 (рост «столбов»); д) частица сажи; е) зависимость плотности ПУ от температуры и давления (по⁴).

Соответственно, с ростом C_0 при температурах до 1673 К и прочих равных условиях возможны две крайние ситуации:

1) Увеличение скорости процессов «а» при малом ускорении процессов «б» и «с» (большая поверхность осаждения $A_{ос}$). Это приводит к увеличению размера образующихся в газовой фазе полиаренов. Одновременно снижается дефектность их строения, т.к. рост в газовой фазе в меньшей степени ограничивает взаимную их ориентацию и внутреннюю перестройку. В результате осаждения также образуется слоистый ПУ, но с повышенной плотностью, степенью упорядоченности и размером кристаллитов (см. рис.35е).

2) Увеличение скорости кластерообразования в газовой фазе и осаждения на поверхность при малом ускорении процессов роста полиаренов (графенов). В этом случае высокая скорость осаждения препятствует взаимной ориентации осажденных графенов, возрастает хаотичность их расположения, что приводит к снижению как плотности ПУ, так и внутренней упорядоченности кристаллитов. Дальнейшее увеличение скорости осаждения на единицу поверхности при снижении $A_{ос}$ приводит к переходу от слоистого (анизотропного) к изотропному ПУ с низкой плотностью. Эти эффекты усиливаются с повышением температуры и ускорением процессов типа «с», приводящих к осаждению не только отдельных полигексагонов, но и кластеров, образовавшихся в газовой фазе (рис.25е).

Наконец, повышение температуры до 1673-2173 К (для CH_4 при $T > 1973 K^2$) приводит к осаждению «гранулярного» ПУ, образующегося преимущественно из жидкоподобных частиц сажи. Коалесценция этих частиц продолжается и на поверхности с одновременным развитием в объеме частиц процессов, характерных для мезофаз и высокотемпературного спекания. Образуется высокоплотный ($\rho \sim 2.0-2.2 \text{ г/см}^3$) жесткий осадок с низкой анизотропией и большим кристаллографическим размером L_c^{1-4} . В общем случае текстура такого осадка очень чувствительна к технологическим параметрам, особенно температуре и значениям $A_{ос}$ и C_{O_2} . При малых $A_{ос}$ образуется ПУ с хорошо различимыми зёрнами, которые могут принимать форму растущих «столбов». Высокая температура при низких C_0 увеличивает анизотропию за счет усиления внутриобъемных превращений, способствует росту «столбов» вплоть до их полного слияния и внутренней переориентации с тенденцией перехода к ламинарной (слоистой) текстуре^{2,4,23}.

Дополнительно на рис.35е показан характер изменений плотности ПУ в зависимости от условий осаждения. Этот график получен в⁴) на основе обобщения результатов многих исследований, часть данных приведена для иллюстрации наблюдаемых тенденций. Снижение плотности в общем случае связано с выходом изотропной упаковки полигексагонов и соответствует области высоких скоростей осаждения. Достаточно полный переход к более плотной упаковке происходит лишь при $T > 2270 K$.

При малых величинах $A_{ос}$ образуются сажи. В отсутствие

кислорода (обычные условия пиролиза) - образуется **термическая сажа**, поверхность которой практически полностью определяется размером ее частиц, внутренняя пористость ничтожно мала, а текстура и структура задаются на стадии существования жидкоподобной мезофазы^{6,24}). В присутствии кислорода (условия сжигания многих углеродсодержащих) образуется более дисперсная **канальная сажа**, в которой межфазовые превращения тормозились из-за стабилизирующего влияния хемосорбируемого кислорода (см. раздел 3.1). В результате такие сажи имеют высокую удельную поверхность и часто - значительный объем микропор^{6,25}).

В соответствии с образовавшейся структурой и текстурой, ламинарный ПУ и термическая сажа легко графитизируются при 2773-3273 К, а остальные рассмотренные формы ПУ и канальная сажа относятся к неграфитизируемым или плохо графитизируемым материалам (кроме некоторых форм «гранулярного» пироуглерода).

В общем случае характеристики пироуглерода зависят от исходного сырья и режима пиролиза. Однако, подбор параметров, обеспечивающих подобие условий в реакторе, важнейшим из которых является скорость осаждения, позволяет получать пироуглерод с близкими характеристиками из разных исходных компонентов. Например, Бэрд с соавт.²⁶) в одном и том же реакторе с начальной поверхностью осаждения 0.11 м² при неизменном расходе газовой смеси и температуре (в диапазоне 1200-1400 °С) путем подбора лишь концентрации углеродсодержащего соединения, обеспечивающей постоянство скорости осаждения, получил ПУ с ламинарной структурой и близкими прочими характеристиками из метана (исходная концентрация $C_0 = 30\%$), этана ($C_0 = 6\%$), этилена ($C_0 = 5\%$), ацетилена ($C_0 = 3.5\%$), пропана ($C_0 = 3.5\%$), циклогексана ($C_0 = 1.4\%$) и бензола ($C_0 = 0.9\%$). Другие примеры даны в³⁻⁵), так, по⁴) ламинарный пироуглерод с близкими характеристиками может быть получен из метана, бензола, толуола, бифенила, нафталина, антрацена, пиридина и тиофена.

Теперь кратко рассмотрим основные способы получения и текстурные особенности саж (называемых в последнее время чаще техническим углеродом), а затем перейдем к осаждению пироуглерода на пористые и непористые матрицы.

4.2 Получение и свойства технического углерода (сажи)

Сажа — один из первых освоенных человеком продуктов переработки углеродсодержащих соединений³⁻⁷). Специальное производство саж для изготовления туши начато еще в древнем Китае. Позже сажа стала использоваться в качестве компонента дымного пороха, а в настоящее время широко применяется в качестве пигмента - основы типографских и других красок, материала для угольных электродов и - в особенно больших количествах - как упрочняющий компонент в производстве резин и других полимерных композиций (так, по²) на изготовление каждой автомобильной покрышки расходуется в среднем 6-8 кг сажи).

По способу производства и используемому сырью современные промышленные сажи могут быть разделены на следующие основные группы²⁷⁻³⁰):

1. Канальные сажи — осаждаемые из коптящего диффузионного пламени, которое образуется при неполном сгорании газа, масел, продуктов нефтепереработки или перегонки каменных углей (в последнем случае иногда используется название «антраценовая сажа»). Поверхность осаждения обычно выполняется в виде металлических швеллеров (откуда название «швеллерная сажа»). Выход сажи из метана составляет 3-4% от содержания углерода в исходном газе, из пропан-бутановой смеси - 8-10%, из бензиновых углеводородов - до 15-20%^{27,29}).

По данным, приведенным в обзоре Пальмера и Куллиса³¹), выход сажи в режиме диффузионного пламени на одной и той же горелке убывает в ряду: нафталины > бензолы > диолефины > моноолефины > парафины. Внутри гомологического ряда увеличение молекулярного веса обычно сопровождается снижением выхода сажи. Однако, для спиртов характерна обратная картина (кроме метилового - из которого сажа вообще не образуется), вторичные спирты разлагаются гораздо быстрее, чем первичные. Наряду с сажой в диффузионном пламени образуется полициклическая ароматика (включая канцерогены типа 3,4-бензпирена), сажеобразование ингибируется добавками азотсодержащих соединений и усиливается при добавках брома и броморганических соединений, влияние соединений хлора мало³¹).

2. Печные сажи — продукт неполного сгорания тех же исходных компонентов в турбулентном потоке газа с охлаждением в орошаемом водой холодильнике с последующим отделением на фильтрах. Подобную сажу из жидких отходов нефтепереработки иногда называют «ламповой». Выход сажи, получаемой из природного газа, зависит от сорта выпускаемого продукта: для полусиливающей и высокомодульной сажи выход изменяется в пределах 12-15%, для высокодисперсной — 8-12%, для грубодисперсных сортов — до 35%. выход ламповой сажи может достигать 50-60%²⁷⁾. Температура в зоне образования частиц сажи этих двух типов 1500-1700 К.

3. Термические сажи — продукт пиролиза углеводородов без доступа воздуха. Основной метод получения — разложение природного газа в регенеративных печах периодического действия, которые сначала нагреваются до 1570-1670 К за счет сжигания в пространстве печи части того же газа, затем доступ воздуха прекращается и газ подвергается пиролизу в режиме постепенного охлаждения печи до 1370-1470 К. Выход сажи составляет 20-35% от общего расхода углеорода, преимущество метода — дополнительное получение водорода, сепарация сажи проводится с помощью фильтров различного типа.

К последней группе можно отнести и ацетиленовые сажи, также получаемые в отсутствии кислорода электрическим крекингом метана (в вольтовой дуге), взрывным или термическим разложением с помощью ацетилена²⁷⁾. Из-за экзотермичности реакции разложения ацетилена образование такой сажи происходит при 2800-3200 К, из 1 м³ ацетилена образуется 1 м³ водорода и — 1 кг сажи, т.е. обеспечивается почти стехиометрическое превращение²⁷⁾, (в диффузионном пламени по³⁾ выход сажи из ацетилена очень мал).

Часто упоминаемые в публикациях сажи типа **сферон**, **Карболак**, **Могул** относятся к канальным, а **Вулкан**, **Стерлинг** — печным сажам, **Р-33**, **Термакс** — термические сажи²⁷⁾.

Структурные и текстурные характеристики саж определяются в общем случае способом их получения и исходным сырьем. Первичные частицы имеют, как правило, сферическую форму и образованы плотной упаковкой кристаллитов с характерными размерами $L_c = 1,2-1,7$ нм, $L_d = 1,5-3,0$ нм и межплоскостным расстоянием $d_{002} = 0,340$ нм²⁷⁻³¹⁾. Соответственно, первичные

кристаллиты состоят из 100-200 атомов углерода и образованы 3-5 параллельно ориентированными графенами (в ацетиленовой саже из 7-8 слоев).

В приповерхностной зоне частиц часть графенов ориентирована параллельно внешней поверхности (см. рис.35д): при такой ориентации сажи, в отличие от графита, практически не обладают смазочным действием. Термообработка грубодисперсных саж в инертной среде сопровождается их графитизацией — ростом 3-мерной упорядоченности (увеличением значений L_c , L_d , снижением d_{002}), измеренная по гелию плотность повышается от характерных для большинства саж значений 1,80-2,0 г/см³ до 2,0-2,2 г/см³²⁸⁾. Однако, эффективность графитизации убывает с уменьшением размера сферических частиц из-за влияния возрастающей кривизны их поверхности^{23,30,32)}.

Сажи, не подвергавшиеся дополнительной обработке, содержат обычно 0,3-0,9% масс. водорода и 0,1-1,0% масс. кислорода, кроме канальных, содержание кислорода в которых изменяется в пределах 4-5% и достигает 10% в некоторых специальных сортах саж для типографских красок²⁷⁾. После термообработки при 2000 К содержание водорода снижается до 0,3-0,4% масс., кислорода — до 1,5-1,8% в канальных и до 0,3% масс. — в остальных сажках. Кроме того, сажи могут включать до 0,2-0,4% масс. золы, количество и состав которой определяются технологией синтеза. В канальных сажках источник золы — частицы пыли и продукты коррозии аппаратуры (преимущественно оксиды железа), в термических и печных сажках состав золы определяется в основном солями, содержащимися в воде, используемой для охлаждения²⁷⁾.

Более существенно влияние технологии на текстурные характеристики саж — их дисперсность и агрегированность (или, как ее часто называют в сажевом производстве^{27,28)}, структурность саж).

Первичные сферические частицы большинства саж агрегированы, причем можно выделить более прочные первичные и менее прочные вторичные агрегаты. Прочность первичных агрегатов обусловлена их «сшивкой» за счет частичного заполнения мест контактов пироуглеродом. Эти агрегаты состоят из линейных или разветвленных цепочек глобул близкого размера, по результатам электронно-микроскопических измерений³²⁾, ли-

нейные цепочки содержат в среднем 4.2-4.7 глобул в канальных сажах, -4.1 в печных и всего -1.4 глобулы в термических сажах. Первичные агрегаты соединяются в более рыхлые гроздьевидные вторичные агрегаты, связанные преимущественно ван-дер-ваальсовскими силами, такие агрегаты легко разрушаются и вновь образуются при контакте первичных агрегатов в слое или изде-лии. В результате первичная агрегация обусловлена условиями синтеза, а вторичная - свойствами конечного продукта - дисперсностью сажи, формой и размерами первичных агрегатов.

В таблице 24 приведены типовые текстурные характеристики различных саж, заимствованные из работ^{27,28}.

Таблица 24. Типовые текстурные характеристики саж (по^{27,28}).

Тип сажи	Уд.поверхн.	Насыпная плотность, г/см ³			V _{мс}
	A, м ² /г	Δ _с	Δ _{уп}	Δ _г	см ³ /г
Термическая	6-10	0.28-0.35	0.95	-	0.3-0.6
Ацетиленовая	60-70	0.06	0.46	0.30-0.40	1.8-4.1
Печная	20-120	0.06-0.07	0.65-0.7	0.3-0.45	0.6-1.3
Канальная	80-300	0.06-0.08	0.65	0.31-0.32	1.7-1.2

Здесь A - удельная поверхность, рассчитанная из адсорбционных измерений методом БЭТ, насыпная плотность дана для свободно насыпанного (Δ_с) и уплотненного при 5 МПа/м² слоя (Δ_{уп}), а также для гранулированной сажи (Δ_г). Величина V_{мс} соответствует маслосемкости (масляному числу или абсорбции масла²⁸), измеренной при постепенном (по каплям) введении масла (дибутилфталата) (ДБФ) в России или льняного масла в США до момента собирания массы на шпателе (в США - до превращения всей массы в единый конгломерат). При кажущейся условности и примитивности этот метод остается одним из наиболее распространенных для численной оценки структурности саж, т.к., например, методы определения насыпной плотности столь легкого и мобильного продукта, легко подвергаемого как уплотнению, так и разрыхлению из-за электростатического заряда и т.д. весьма условны. Дополнительно для оценки структурности используются методы микроскопии, измерения диэлектрической проницаемости, электропроводности или вязкости суспензий сажи в масле и т.д.²⁸.

Как отмечено в разделе 1.5. режимы быстрой агрегации саж обеспечивают формирование структур, к которым обоснована применимость представлений фрактальной геометрии. Соответственно, появились работы, где фракталы используются для выражения морфологических особенностей саж в численном виде (см. ссылки в³³). Так, в³³) несколько высокодисперсных печных саж исследовано методами электронной микроскопии (ТЕМ) и малоуглового рассеяния нейтронов (SANS). Фрактальная размерность D рассчитывалась по данным ТЕМ по отношению площади проекции частиц S_L к среднему размеру агрегата L (полагая, что S_L ~ L^D), во втором случае - по зависимости интенсивности рассеяния S(q) от угла q (при S(q) ~ q^{-D}). Оба метода дали почти совпадающие значения D, близкие 1.75, соответствующие расчетным для случая агрегации кластер-кластер. Сейчас осваивается первый этап работ в этом перспективном направлении, главные результаты следует ожидать в недалеком будущем.

Возвращаясь к данным, представленным в таблице 24, отметим, что наиболее агрегированы (структурированы) ацетиленовые сажи, за ними следуют канальные и печные сажи, особенно полученные из жидких в исходном состоянии углеводородов и наименее - термические сажи. Последние имеют довольно высокую насыпную плотность Δ_с сразу после синтеза, все остальные сажи для облегчения последующих транспортных операций обычно подвергаются грануляции, обеспечивающей рост Δ_г. Наиболее дисперсны канальные сажи, в этом случае изменения сырья и режима сажеобразования позволяют варьировать дисперсность в широком диапазоне. Остальные сажи менее дисперсны, для термической сажи удельная поверхность в пределе не превышает 15-20 м²/г²⁷).

Столь существенное влияние технологии на текстурные характеристики саж обусловлены особенностями процесса сажеобразования. В начале этой главы были рассмотрены механизмы образования ПУ и его конденсации в полимолекулы - графены (далее - механизм «а»). В условиях образования саж и ПУ низкомолекулярные графены могут расходоваться на б) образование зародышей частиц сажи; в) рост уже образовавшихся частиц; г) заполнение пространства между частицами в агрегатах (от заполнения мест контактов, приводящего к упрочнению агрегатов, до полного их «зарастания» с постепенным превраще-

низм агрегатов в более крупные «первичные» частицы). Кроме того, новообразованные частицы сажи могут расходоваться на д) образование новых агрегатов или е) присоединение к уже имеющимся (т.е. на рост агрегатов). Все эти процессы могут действовать одновременно в одной и той же зоне реактора и, соответственно, конкурировать.

Ранее анализ формирования текстуры в условиях подобной конкуренции проведен в^{34,35)} на примере силикагелей, получаемых через коагели с одновременным протеканием процессов образования, старения и коагуляции золя. Эти результаты могут быть использованы и для анализа процессов сажеобразования. Здесь расход пироуглерода по механизмам «б», «в» и «г» определяется уравнениями типа $q_i = \beta_i \Delta \mu_i$, где q_i - скорость процесса, β_i - коэффициент массопередачи, $\Delta \mu_i$ - градиент химического потенциала, определяющий движущую силу переноса по соответствующему механизму. Как и в случае силикагелей, получаемых через коагель, в данном случае $\Delta \mu_\Gamma > \Delta \mu_\text{в} > \Delta \mu_\text{б}$, т.к. для образования новых частиц необходимо пересыщение, а величина $\Delta \mu_\Gamma$ при зарастании мест контактов выше $\Delta \mu_\text{в}$, соответствующей осаждению ПУ на поверхности сферических частиц. Кроме того, образование новых агрегатов также связано с преодолением некоторого активационного барьера, т.к. требует пересыщения по концентрации частиц.

Наибольшие локальные пересыщения характерны для высокотемпературных условий получения ацетиленовых саж. В этом случае одновременное действие механизмов «а»-«г» приводит к образованию прочных высокоагрегированных саж с заросшими местами контактов первичных частиц (механизм «г») и низкой дисперсностью (результат действия механизмов «в» и «г»). При получении газовых термических саж ситуация антибатна: здесь из-за относительно малой вероятности локальных пересыщений агрегируемость низка (механизмы «д» и «е»), что, в свою очередь, из-за малого числа контактов частиц подавляет действие механизма «г». В результате значительная часть образующегося ПУ расходуется на рост случайно образовавшихся частиц (механизм «в»), поэтому для таких саж характерна низкая дисперсность и агрегированность.

Условия, возникающие при получении печных и канальных саж, соответствуют промежуточным ситуациям. Здесь исполь-

зование жидкого сырья обычно способствует росту пересыщений и увеличению степени агрегации. Высокая удельная поверхность, особенно в случае канальных саж, в значительной степени обусловлена наличием кислорода, который может приводить как к частичному протеканию характерных для активации процессов, так и более случайной сшивке первичных кристаллитов в объеме первичных частиц. В целом изменение сырья и режима сгорания обеспечивают широкие возможности варьирования текстурных характеристик таких саж.

4.2.2. Осаждение пироуглерода в пористых матрицах

Осаждение ПУ в пористой матрице позволяет повысить механическую прочность, а также тепло- и электропроводность^{1-4,27-31)}, модифицировать пористую структуру путем заполнения части пористого пространства¹³⁻¹⁷⁾ или изменить состав поверхности с получением, например, углерод-минеральных композиций при осаждении ПУ в силикагелях, оксидах алюминия и др. Кроме того, возможно получение ПУМ из пироуглерода, основанное на нанесении достаточно больших количеств ПУ на агрегаты из сажи с существенным их упрочнением и последующей активацией до формирования ПУМ с заданной текстурой пористого пространства^{10,32,36,37)}.

4.2.3. Общий анализ нанесения ПУ

Процедура нанесения ПУ наиболее технологична в режиме «кипящего слоя» с одновременным проведением реакции пиролиза⁴⁾. Преимущества ПУ как связующего - минимальные изменения объема и массы при последующей (при необходимости) карбонизации и активации из-за отсутствия газовой выделенности, набухания, столь характерных для смол и песков, дополнительные возможности управления процессом осаждения при варьировании давления, температуры осаждения $T_{\text{ос}}$, вида и содержания исходных углеродсодержащих компонентов. По этой причине осаждение ПУ широко используется, например, при получении композиционных материалов^{4,27,38)}.

В изотермическом режиме зона осаждения в объеме матрицы определяется отношением константы скорости лимитирующей реакции K_p к эффективному коэффициенту диффузии D_p

через параметр Тиле, характеризующий углубление зоны реакции по радиусу зерна^{4,5}). Зависимость скорости углубления зоны реакции от температуры представим по⁴⁾ схемой (рис.36), основанной на аррениусовском графике зависимости K_p от T^{-1} .

На этом графике можно выделить три характерных зоны:

I - скорость превращений лимитируется скоростью реакций, осаждение пироуглерода происходит во всем объеме зерна;

II - скорость осаждения определяется диффузией в пористом пространстве, и осаждение происходит во внешней части объема зерна; **III** - скорость лимитируется подводом реагентов к внешней поверхности зерна, где и происходит основное осаждение (а, б - промежуточные зоны, η - степень использования

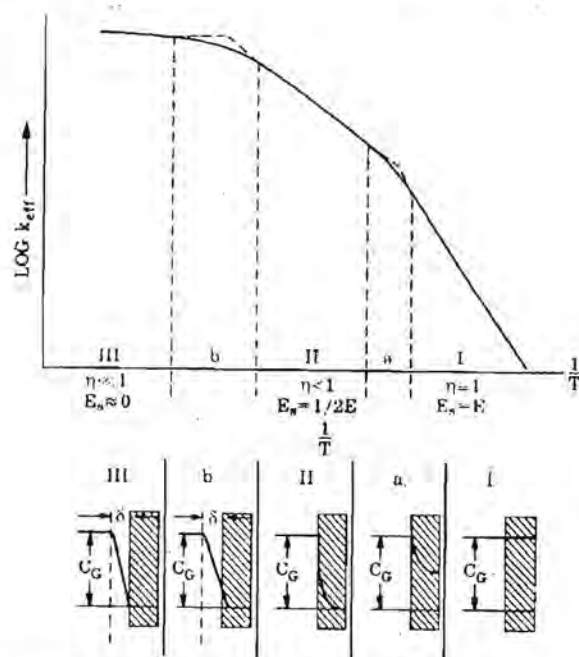


Рис.36. Схема зависимости скорости реакции от обратной температуры и размещения фронта реакции при осаждении ПУ в пористой матрице: I - кинетическая, II - внутридиффузионная, III - внешдиффузионная области протекания реакции, (а и б - промежуточные зоны), E_s и E - кажущаяся и действительная энергии активации, C_G - концентрация газа, δ - граничный диффузионный слой (по⁴⁾).

объема зерна). Соответствующий выбор оптимального режима позволяет осуществлять осаждение ПУ в заданных зонах пористой матрицы.

Для регулируемого осаждения ПУ в пористых матрицах, предварительно сформованных в пластины, трубки и т.д., Теснер с соавт.³⁹⁾ предложили проводить принудительную фильтрацию газа через матрицу за счет градиента давления, создаваемого повышением давления на входе или вакуумной откачкой на выходе. Кетлинский в⁴⁾ описал метод, базирующийся на градиенте температур, искусственно создаваемом между противоположными сторонами пластины (или внутри и снаружи трубки). В случае пористых частиц малых размеров эффективны методы нанесения ПУ в кипящем слое.

Анализ экспериментальных данных начнем с работы Исмаила с соавт.⁴⁰⁾, где проведено наиболее обширное исследование осаждения ПУ из смеси CH_4 и аргона (C_0 10% CH_4) при 1273-1358 К на 25 разных углеродных матрицах - от микропористого угля из сарана до чешуйчатого природного графита. Эта работа может рассматриваться и как обобщение полученных ранее данных других авторов^{2-5,13-18,39-51}).

Исмаил и соавт. в⁴⁰⁾ выделяют четыре типовых ситуации, различающихся по зависимости скорости осаждения $V = dy/dt$ от y , где y - количество осажденного ПУ (г ПУ/г исход.), t - время, см. рис. 37.

Графики типа I получены при осаждении ПУ на непористых углеродных (и неуглеродных в⁴²⁾) материалах с удельной поверхностью, близкой внешней геометрической поверхности A_r . В этом случае скорость осаждения пропорциональна внешней поверхности (0.5-1.3 мг/м²·мин при 1298 К в использованных авторами⁴⁰⁾ условиях). При больших значениях y возможно некоторое снижение скорости, обусловленное агломерацией и «срастанием» частиц с соответствующим снижением A_r . Впервые ситуации подобного типа описаны в работах Теснера с соавт.^{39,41)} при осаждении ПУ из CH_4 , бензола и ацетилена на поверхность непористых и негранулированных саж, фарфора, фольги из платины, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и др.. Постоянство удельной поверхности, отнесенной к массе исходного образца, подтверждено совпадением соответствующим образом пересчитанных (отнесенных к исходной массе) изотерм адсорбции бензола и удельных поверхнос-

тей, рассчитанных по адсорбции азота (77 К) и метанола (293 К). Совокупность полученных результатов позволяет полагать, что при отсутствии диффузионных ограничений пироуглерод равномерно покрывает поверхность исходной пористой матрицы, образуя сплошное плотное покрытие, воспроизводящее макрорельеф поверхности⁴²⁾.

Графики типа II характерны для осаждения ПУ на микропористых сажах, где поверхность вне микропор близка внешней геометрической A_T (угли из вискозы и сарана в⁴⁰⁾, канальные, антраценовые и практически любые окисленные сажи в⁴¹⁾). Начальная область резкого снижения скорости соответствует осаждению ПУ на быстро сокращающейся суммарной поверхности, после заполнения (или блокировки) микропор осаждение происходит с практически постоянной скоростью на оставшейся «внешней» поверхности, что соответствует переходу к ситуации I.

Графики типа III получены в⁴⁰⁾ для систем с крупными мезо- и макропорами (значения $A=7-80 \text{ м}^2/\text{г}$ при $A \gg A_T$). Здесь в некоторой начальной области происходит увеличение суммарной доступной поверхности, отнесенной к массе исходной матрицы, а далее - ее снижение с соответствующей экстремальной зависимостью от U . Предельное заполнение объема пор приводит к переходу к некоторым стационарным значениям V , соответствующим осаждению ПУ на внешней поверхности.

Наконец, **графики типа IV** получены для разнороднопористых систем, содержащих поры всех разновидностей (в работе⁴⁰⁾ - активированные графитизированные сажи с обгаром $\gamma=0.2-0.3$ и значениями $A=100-200 \text{ м}^2/\text{г}$, для которых до активации характерны графики типа III). Такие графики являются комбинацией графиков типа II (начальная область, сокращение поверхности из-за заполнения микропор) и типа III (средняя область, рост поверхности из-за осаждения ПУ в микропорах).

Снижение поверхности при заполнении микропор на графиках типа II достаточно очевидно, однако, причины роста или снижения доступной поверхности на графиках типа III и IV требуют дополнительного обсуждения.

Изменения доступной поверхности в условиях равномерного роста пленки ПУ на поверхности макро- или мезопористой исходной матрицы могут быть оценены на основе статистичес-

кой модели хаотично пересекающихся сфер (модель ХРС)⁵²⁻⁵⁵⁾. Согласно этой модели, поверхность единицы объема системы $A_{v,0}$, образованной случайно расположенными и даже частично пересекающимися сферическими глобулами (первичными частицами сажи) равна

$$A_{v,0} = -\epsilon_0 \ln \epsilon_0 / R_0 \quad (87)$$

где R_0 - начальный размер глобул, ϵ_0 - пористость, определяемая их упаковкой. Изменения поверхности при увеличении размера глобул из-за равномерного отложения пленки ПУ средней толщины t определяются уравнением

$$\lambda = A/A_0 = (\epsilon \ln \epsilon / \epsilon_0 \ln \epsilon_0) [R_0 / (R_0 + t)] \quad (88)$$

где ϵ - пористость ПУМ после введения ПУ, λ - коэффициент, характеризующий соотношение «конечной» и «исходной» поверхности, выраженных в одной размерности ($\text{м}^2/\text{см}^3$ или $\text{м}^2/\text{г}$ исходн.).

Выразим ϵ через степень заполнения объема $U = Y/\rho_n V_0$, где V_0 - удельный объем пор в исходной матрице, $\text{см}^3/\text{г}$ исх., ρ_n - плотность модификатора (в данном случае - ПУ). Записывая $\epsilon = \epsilon_0(1-U)$ и используя соотношение

$$(R_0 + t)/R_0 = (\ln \epsilon / \ln \epsilon_0)^{1/3} \quad (89)$$

получим

$$\lambda = A/A_0 = (1-U) [1 + \ln(1-U) / \ln \epsilon_0]^{2/3} \quad (90)$$

Аналогичное решение для модели пересекающихся сферических полостей имеет вид:

$$\lambda = A/A_0 = [(1-\epsilon_0(1-U)) / (1-\epsilon_0)] \{ [\ln(1-\epsilon_0(1-U)) / \ln(1-\epsilon_0)]^{2/3} \} \quad (91)$$

Полученные зависимости $\lambda(U)$ показаны на рис. 38. Видно, что корпускулярная (сферические частицы) и губчатая (сферические полости) модели при одинаковых значениях ϵ_0 и степени заполнения объема U дают близкие значения λ , причем полученные графики включают ситуации типа III и IV на рис. 37. При больших значениях пористости ϵ_0 с ростом U (т.е. Y) сначала происходит увеличение доступной поверхности, а затем ее снижение. При малых ϵ_0 изменения λ обусловлены конкуренцией роста поверхности из-за увеличения размера сфер и со-

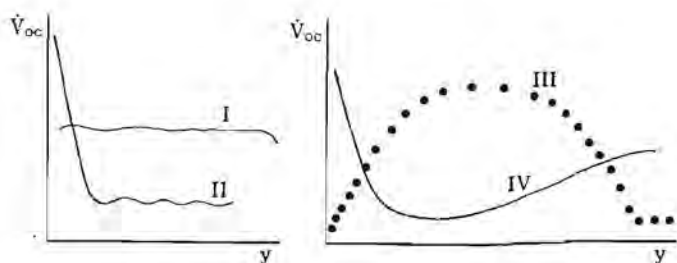


Рис. 37. Характерные типы зависимости скорости осаждения пироуглерода (V_{oc}) от привеса Y (г/г исх.), цит. по данным⁴⁰⁾, I-IV - разные типы кинетических кривых.

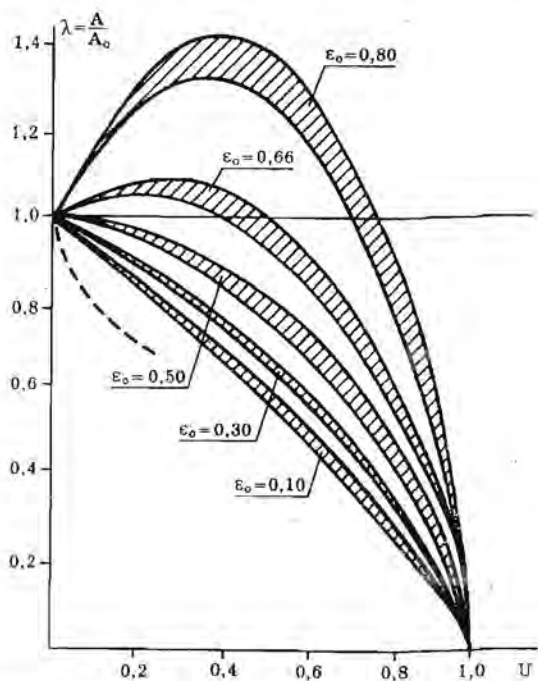


Рис. 38. Снижение относительной поверхности $\lambda = A/A_0$ при равномерном осаждении ПУ на поверхности монодисперсных первичных частиц в зависимости от степени заполнения объема пор U , расчеты по модели ХРС, верхняя кривая в каждой заштрихованной области - модель ХРС-полостей, нижняя - модель ХРС-частиц; пунктир - расчетное снижение поверхности при осаждении ПУ исключительно в местах контактов первичных частиц при координационном числе упаковки $n = 6.0$.

крашения поверхности в местах контактов частиц. Аналогично, в губчатой системе места пересечений сфер имеют “выпуклую” кривизну (что приводит к росту суммарной поверхности с увеличением t), а удаление от мест контактов - “отрицательную” кривизну (снижение поверхности с ростом t).

Следует отметить, что модели ХРС построены так, что учитывают объем мест пересечения сфер дважды и поэтому наиболее корректны при больших ϵ_0 и малых U . Тем не менее, получаемые качественные характеристики достаточно надежны и сохраняются при переходе от монодисперсных к полидисперсным системам⁵⁴⁾. Приведенные эффекты роста или снижения доступной поверхности усиливаются при уменьшении исходного размера частиц или полостей R_0 . Соответственно, графики типа III получены в⁴⁰⁾ для ряда высокодисперсных графитизированных саж, графитизация которых устранила пористость первичных частиц без изменения их рыхлой упаковки в агрегатах. В результате изменения поверхности соответствуют модели ХРС для рыхлоупакованных сфер. Уплотнение таких саж до достаточно малых значений должно сопровождаться переходом к графикам с непрерывно снижающейся доступной поверхностью. Активация тех же саж с развитием пористости в первичных частицах, использованная в⁴⁰⁾, трансформировала графики типа III в графики типа IV из-за появления зоны снижения поверхности при заполнении таких тонких пор.

Кроме того, в⁴⁰⁾ показано, что при одинаковых величинах начальной поверхности A_0 скорость осаждения V_{oc} на графитизированных сажах заметно (в 1.5-2.0 раза) ниже, чем на неграфитизированных. Этот эффект нельзя объяснить разным содержанием катализирующих минеральных примесей, т.к. тщательная отмывка не влияла на результаты и по⁴⁰⁾ обусловлен разным содержанием поверхностных активных центров, самовоспроизводящихся по мере осаждения. Содержание таких центров автор пытался оценить по хемосорбции кислорода (см. раздел 2.2.5).

По нашему мнению, это объяснение может быть расширено и обобщено, если рассматривать осаждение ПУ как динамический сорбционный процесс по де Бурзу⁵⁶⁾ (см. также^{57,58)}), а скорость осаждения V_{oc} - как результирующую между потоком гексагонов на локальные участки поверхности и скоростью их

ухода с этих участков поверхности. Такое допущение представляется наиболее оправданным при умеренной скорости осаждения, соответствующей условиям образования ламинарного ПУ. Захваченные поверхностью («сорбированные») гексагоны могут мигрировать по непористой поверхности в течение некоторого интервала времени $t \sim \exp Q/RT$ (где Q - энергия взаимодействия с поверхностью); за это время возможно их взаимодействие с активными центрами или другими гексагонами (оба фактора увеличивают значения Q), а при отсутствии взаимодействия могут «испаряться». Активными центрами являются различные дефекты и искажения, ступеньки, призматические грани графита (1010) и (1120), к которым гексагоны могут «дорастиваться», а также тонкие поры, особенно, микропоры, где рост значений t обусловлен усилением взаимодействия, уменьшением свободы перемещения и другими геометрическими причинами.

Такая схема легко объясняет низкую скорость осаждения на графитизированных сажах, как и рост $V_{ос}$ на микропористых системах при одном и том же внешнем потоке.

В той же работе⁴⁰⁾ исследовано изменение однородности поверхности графитизированных саж при покрытии пироуглеродом. Анализ проводился по адсорбции криптона (76.6 К), изотермы которого на однородных поверхностях имеют характерные «ступеньки»⁸⁾. В случае графитизированной сажи V3G ($A_{N_2} = 59.2 \text{ м}^2/\text{г}$) «ступеньки» достаточно ярко проявляются при значении $Y < 0.138 \text{ г/г}$, что формально соответствует образованию 3 монослоев ПУ, и практически исчезают лишь при $Y > 0.42 \text{ г/г}$ (более 10 расчетных монослоев). В области $Y = 0.138 \text{ г/г}$ отмечен рост геометрической поверхности и ее снижение при больших Y . В⁴⁰⁾ этот эффект объяснен образованием отдельных крупных частиц графита, случайно расположенных на поверхности матрицы и развивающих суммарную геометрическую поверхность и пористость, лишь при больших Y структура становится более разупорядоченной. Этот результат также соответствует динамическому характеру «адсорбции» пироуглерода с некоторой локальной подвижностью, усиливающейся из-за неоднородности поверхности графитизированных саж и в результате приводящей к фиксации углерода преимущественно на дефектных участках в виде частиц. Поэтому сохранение «ступенек» на изотермах адсорбции криптона - результат

сохранения части исходной поверхности, которая полностью экранируется лишь при больших суммарных покрытиях. В случае более разупорядоченных (неграфитизированных) материалов число «центров фиксации» ПУ существенно больше и полная экранировка поверхности происходит при гораздо меньших удельных значениях Y/A_0 . Так, по^{41,42)} удельные величины адсорбций N_2 и C_6H_6 (отнесенные к единице поверхности) на модифицированных пироуглеродом сажах практически совпадают уже при минимальных значениях Y/A_0 , соответствующих устранению влияния микропор, а метанола, более чувствительного к содержанию поверхностных полярных групп - уже при покрытиях $Y/A_0 > 0.16 \times 10^{-3} \text{ г/м}^2$ (на канальной саже⁴¹⁾).

Еще один существенный вопрос, затронутый в⁴⁰⁾, связан с плотностью пироуглерода $\rho_{п}$, осажденного в микропористых матрицах. В случае углей из сарана осаждение всего 0.02-0.03 г ПУ/г исх. снижает величину доступной поверхности от 853 до 0.7-0.3 $\text{м}^2/\text{г}$. Авторы, принимая плотность ПУ $\rho_{п} = 2.0 \text{ г/см}^3$ (при расчетной толщине монослоя ПУ $t = 0.35 \text{ нм}$) и размер микропор 1:2 нм, приходят к заключению, что микропористое пространство сарана не заполняется, а блокируется из-за образования плотного монослоя на «внешней» поверхности. Этот же вывод распространен и на остальные микропористые системы. При внешней безукоризненности такого заключения (2-3% ПУ снижают величину удельной поверхности на три порядка), необходимо отметить, что использованное авторами значение $\rho_{п} = 2.0 \text{ г/см}^3$ получено в работах^{4,19)} при осаждении ПУ в близких условиях, но на непористых системах. Этот вопрос также требует дополнительного обсуждения, тем более, что использование подобных значений плотности при анализе заполнения микропористых систем без каких либо дополнительных обоснований довольно распространено^{13-15,43-51)}.

Минимальный размер не содержащих алифатики плоских полигексагонов («их толщина») равна толщине молекулы бензола, т.е. 0.34 нм по⁵⁹⁾. Обозначим этот размер как h , а средний размер микропор по Дубинину как $2X$ (где X - средняя полуширина микропор). Естественно, поры с размерами $2X < h$ недоступны для ПУ, но в порах размером $2h < 2X < 2h$ тоже может разместиться всего один плоский графеновый слой, причем в условиях, когда $2X$ близко (но чуть меньше) $2h$, расчетная плот-

ность ρ_{II} должна снижаться в 2 раза. Соответственно, в порах размером $2h < 2X < 3h$ может размещаться не более 2 слоев и т.д. Подобные стерические осложнения распространяются на всю область микропор (при $2X < 2$ нм в них может размещаться не более 6 графеновых слоев). Дополнительные осложнения связаны с наличием сужений-горл, кинетическими ограничениями, превышением реальной «толщины» графенов минимального значения ~ 0.34 нм (ПУ имеет графитоподобную турбостратную структуру, а не идеальную структуру графита, что, в частности, связано с наличием дополнительных групп, увеличивающих «толщину» мигрирующих молекул). Наконец, приведенная на рис. 35е плотность ПУ, осажденного на свободной поверхности, также может быть в некоторых условиях ниже 2.0 г/см³.

Совокупность этих факторов указывает на необходимость осторожного применения значений ρ_{II} , полученных для макропористых систем, к микропористым системам. Здесь желательны прямые измерения ρ_{II} или достаточно обоснованные оценки составляющих ρ_{II} , относящихся к микро- мезо- и макропорам.

Перейдем теперь к более детальному анализу экспериментальных данных по осаждению ПУ на углеродные матрицы; рассмотрим сначала осаждение ПУ на активные угли, а затем - на сажи.

4.3 Осаждение пироуглерода на активные угли

Здесь, по-видимому, первой была работа Дубинина с соавт.⁴⁸⁾, которые, опираясь на результаты Теснера с соавт.^{39,41,42)} по осаждению ПУ на сажи, исследовали осаждение ПУ из бензола при 1173 К на активном разнороднопористом угле АГ-2. Характеристики этого угля: насыпная и кажущаяся плотность $\Delta_0 = 0.593$ г/см³, $\delta_0 = 0.96$ г/см³, суммарный объем пор $V_{\Sigma 0} = 0.59$ см³/г, остальные характеристики, полученные из изотерм адсорбции бензола при 293 К, приведены в табл. 25.

Основные результаты получены на гранулах диаметром 1.52 мм и длиной 3.65 мм, зернение в табл. 25 представлено диаметром сфер эквивалентного объема. В таблице приведены также результаты анализа образцов А-6 и А-9, которые покрывались пироуглеродом в виде гранул, а перед измерением изотерм дробились. Оказалось, что дробление заметно увеличивает

Таблица 25. Структурные характеристики активного угля АГ-2, полученного в лабораторных условиях с пароводной активацией, после покрытия пироуглеродом (по данным⁴⁸⁾).

Обр. по ⁴⁸⁾	У, г/г	зернение, мм	объем пор, см ³ /г			характеристики микропор	
			V _{ми}	V _{ме}	V _с	W _{р₀} , см ³ /г	E _{р₀} , кДж/моль
исх	0	2.3	0.313	0.063	0.376	0.268	20.62
А-3	0.021	2.3	0.261	0.064	0.325	0.268	20.62
А-6	0.0435	"-	0.157	0.021	0.178	0.162	19.61
А-6	"-	0.75	0.182	0.039	0.221	0.158	20.52
А-6	"-	пыль	0.227	0.056	0.283	0.220	18.04
А-7	0.065	2.3	0.116	0.049	0.165	0.123	17.78
13	0.122	2.3	0.087	0.044	0.131	0.009	25.84
А-9	0.14	2.3	0.007	0.054	0.061	-	-
А-9	"-	пыль	0.074	0.065	0.139	-	-
А-10	0.191	0.75	0.085	0.107	0.115	-	-

объем микропор V_{ми} и практически пропорционально (в случае А-6) объем мезопор V_{ме}, что свидетельствует о блокировке части таких пор пироуглеродом без их полного заполнения. Осаждение ПУ в макропорах (их суммарный объем в исходном угле АУ-2 - около 0.21 см³/г) непосредственно подтверждено и данными ртутной порометрии, кроме того, авторы⁴⁸⁾ отмечают визуальное осаждение части ПУ на внешней поверхности гранул.

Из данных табл. 25 можно дополнительно оценить плотность пироуглерода ρ_{II} , используя уравнение типа (69), которое в данном случае записывается в виде (все объемы отнесены к массе продукта):

$$V_s = V_{s,0} / (1+Y) - Y / (1+Y) \rho_{II}, \quad (92)$$

где $V_{s,0} = V_s$ для исходного ПУМ (=0.376 см³/г). В области $Y < 0.05$ г/г величина $\rho_{II} \sim 0.25-0.30$ г/см³. Столь низкие значения ρ_{II} также явно указывают на блокировку незаполненных мезо- и микропор из-за образования «пробок» в горлах при осаждении ПУ на поверхности макропор.

Примечательно практическое постоянство энергии адсорб-

ции E_0 , характеризующей размер микрополостей, при одновременном снижении суммарного их объема W_0 . Оценки по уравнению (44) при $k=10$ нм кДж/моль показывают, что средняя (полная) ширина микрощелей равна в данном случае 1 нм. Поперек такой щели можно разместить или два плоских графена ПУ «толщиной» 0.35-0.37 нм или один графен и мономолекулярный слой бензола (толщина 0.34 нм). Отметим, что расчетная плотность ρ_n в первом случае (размещение двух графенов) должна снижаться до 1.5-1.7 г/см³. При размещении в такой щели одного графена характеристическая энергия адсорбции бензола должна увеличиться до 31-32 кДж/моль, однако, это не соответствует экспериментальным данным.

Авторы⁴⁸⁾ дополнительно измерили и сопоставили изотермы адсорбции паров воды на исходном АГ-2 и А-6. Оказалось, что снижение объема сорбционного пространства V_s , доступного для молекул H_2O (на 44%) близко полученному по адсорбции C_6H_6 (52.6%). Это практически исключает варианты интерпретации данных⁴⁸⁾, базирующиеся, например, на активированной диффузии C_6H_6 в порах таких размеров, еще раз свидетельствует о действительной блокировке незаполненных полостей. В свою очередь, причина блокировки может быть связана с активированной диффузией полигексагонов ПУ в ходе пиролиза, которые поликонденсируются у входов (горл) микрополостей, причем осаждение 1 слоя полигексагонов провоцирует (из-за роста энергии активации диффузии) осаждение следующего слоя. В результате у кинетически наиболее доступных горл (с минимальным диффузионным сопротивлением на пути от внешней поверхности до таких горл) образуются «пробки» из ПУ. Когда число таких «пробок» превысит порог перколяции в решетке микрополостей и горл (или в решетке мезополостей и соответствующих горл, см. раздел 1.5), начинается образование кластеров из заблокированных полостей. Для дальнейшей интерпретации эффектов блокировки на основе подходов теории перколяции может быть использован расчетный аппарат, разработанный, например, в⁶⁶⁻⁶⁸⁾.

Перейдем к анализу других работ по осаждению ПУ в микропористых углеродных матрицах.

Значительный интерес к исследованиям по нанесению ПУ на активные угли и микропористые коксы возродился в связи с

работами Юнтгена^{51,60)}, указавшими на принципиальную возможность получения таким методом углеродных молекулярных сит (УМС), которые могут быть использованы для разделения газов (O_2 и N_2 ; O_2 и Ar , выделения CO_2 , CH_4 и даже осушки воздуха⁶⁵⁾ в короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции при комнатных температурах (см. подробнее в, например⁶⁰⁻⁶⁵⁾). Студии адсорбции и десорбции в этих случаях проводятся при разных давлениях - (например, адсорбция при повышенном или нормальном давлении, а десорбция, соответственно, при нормальном или пониженном давлении). Рассмотрим эти работы.

Мoor и Тримм в¹⁶⁾ осаждали ПУ из потока азота, насыщенного при 298.1 К бензолом на УМС с узким распределением микропор по размерам (в диапазоне 0.55-0.50 нм; расчет по ТОМЗ, исходная величина $W_0=0.19$ см³/г). Пиролиз проводили при 1057 или 1154 К.

Полученные модифицированные ПУМ исследовали по адсорбции CO_2 при 195 К (с анализом данных по ТОМЗ), а также адсорбции N_2 и O_2 при 273 К. Оказалось, что при 1057 К осаждение малых количеств ПУ сначала не влияет на адсорбцию N_2 и O_2 , но при $Y = 0.008-0.010$ г ПУ/г исх. УМС адсорбция азота резко снижается (до нуля при $Y = 0.018$ г/г), в то время как адсорбция O_2 при таких Y практически неизменна. Осаждение при 1157 К сразу приводит к снижению адсорбции N_2 пропорционально значениям Y (до нуля при $Y = 0.008$ г/г), снижение адсорбции O_2 начинается лишь при $Y > 0.008$ г/г.

Эти результаты позволили использовать модифицированные УМС для разделения воздуха при комнатных температурах, концентрация O_2 в десорбате достигла 75% (вместо 30% для исходного УМС). Анализ изотерм адсорбции CO_2 показал постоянство значений W_0 практически во всем исследованном диапазоне Y , что свидетельствует об осаждении ПУ на внешней поверхности УМС с частичной блокировкой (уменьшением размеров) входов в микропоры.

Ближайшие результаты получены в⁶⁰⁾ при осаждении ПУ из бензола, этилена и др. при 873-1123 К на УМС. В¹⁸⁾ сделана попытка реализации этой же идеи в пульсирующем хроматографическом режиме с адсорбцией бензола или стирола из потока гелия (дозировка микрошприцом) при 423 К и последующем пиролизе при нагревании (в пределе - до 673 К). В качестве

матрицы использовался УМС с порами размером ~0.4 нм. Оказалось, что в этих условиях повышение температуры пиролиза сопровождается значительным снижением количества осажденного пироуглерода У (от 0.06 до 0.02 г/г) из-за десорбции из слоя (длина слоя в хроматографической колонке 2.6-4.5 см). Пироуглерод в этом случае осаждался, по-видимому, как в микропорах, так и на внешней поверхности УМС, малые его количества снижают адсорбцию O₂ и N₂, коэффициенты их диффузии понизились на порядок, но соотношение коэффициентов диффузии практически не изменилось.

В^{63,64}) пироуглерод осаждался из пропилена, который в⁶⁴) хемосорбировался на поверхности ПУМ при 773-873 К, избыток скачивался при той же температуре, далее проводился пиролиз при 1098 К. По результатам Верма⁶⁴) такая обработка углеродного молекулярного сита со средним размером пор ~0.5 нм при У=0.0286 г/г практически не влияет на адсорбцию СО₂ при 298 К (значения удельной поверхности для исходного и модифицированного УМС равны, соответственно, 680 и 707 м²/г), но резко снижает адсорбцию N₂ при 77 К (величина поверхности исходного УМС по N₂ 345 м²/г, после покрытия пироуглеродом 3.4 м²/г). Полученные модифицированные УМС позволяют разделять O₂ и Ar при 293 К, но дальнейшее увеличение содержания ПУ снижает адсорбцию O₂. По оценкам Верма, оптимальные значения У соответствуют расчетному покрытию всего 18% поверхности АСО₂ (или 40% АN₂), т.е. осаждение ПУ происходит лишь на внешней поверхности УМС и сопровождается уменьшением размеров горл, ведущих в микрополости.

Аналогичная обработка активных углей с более широким распределением пор по размерам (удельная поверхность АСО₂ по ТОМЗ 714 и 1367 м²/г) оказалась менее эффективной, в этом случае часть ПУ мигрирует в поры и снижает их суммарный объем, разделяющая способность таких УМС остается низкой.

Детальные исследования изменений микро- и мезотекстуры ПУМ при осаждении ПУ из СН₄ при Т_{ос} 873-1223 К и разных порционных давлениях Р_{СН4} проведены в^{13-15,45-50}). В¹³) ПУ осаждали на активные угли АУ-30 и АУ-50. Уголь АУ-30 имел объем микропор 0.28 см³/г с узким распределением по размерам и характеристической энергией E_о 20.7 кДж/моль по бензолу; объем и поверхность мезопор 0.13 см³/г и 125 м²/г, насып-

ная плотность Δ = 0.700 г/см³; АУ-50 имел бимикропористую структуру с суммарным объемом микропор 0.58 см³/г и приблизительно равной долей микропор двух размеров (см., W₀₁ и W₀₂ в табл. 26), объем и поверхность мезопор 0.18 см³/г и 300 м²/г, плотность Δ = 0.650 г/см³. Основные результаты приведены в таблице 26.

Для сопоставимости результатов значения объема и поверхности пор отнесены к единице объема слоя адсорбента, рассчитанные авторами объемы осажденного углерода V_с^р вычислены при принимаемой авторами^{13-15,45-51}) плотности пироуглерода ρ_п = 2.1 г/см³ по уравнению V_с^р = УΔ/ρ_п.

Дополнительно в таблице приведены рассчитанные нами значения отношения V_з/V_с^р, где V_з - разница объемов (V_{ми} + V_{ме}) для исходных и модифицированных ПУМ.

Из табл. 26 видно, что в случае АУ-30 снижение объема микропор W_о происходит практически без изменения их размеров (E_о - Const). Изменения объема мезопор в области У < 0.1 г/г не превышает погрешность их измерения при малых изменениях

Таблица 26. Изменения пористой структуры углей при осаждении пироуглерода по данным¹³)

(рассчитаны по адсорбции N₂ при 77 К на гранулах диаметром 1.5 мм и длиной 2-3 мм).

У г/г	объем пор в см ³ /см ³				E ₀₁ кДж/моль	E ₀₂	A _{ме} м ² /см ³	V _с ^р см ³ /см ³	V _з /V _с ^р
	V _{ми}	V _{ме}	W ₀₁	W ₀₂					
активный уголь АУ-30, Т _{ос} = 1073 К									
0.0	0.200	0.092	0.190	-	20.7	-	88	0.0	-
0.080	0.150	0.094	0.140	-	20.8	-	83	0.028	1.71
0.086	0.150	0.095	0.140	-	20.8	-	95	0.029	1.62
0.100	0.130	0.093	0.120	-	20.6	-	92	0.033	2.09
0.104	0.130	0.093	0.120	-	20.0	-	93	0.035	1.97
0.144	0.058	0.076	0.056	-	20.0	-	72	0.048	3.29
0.226	0.007	0.038	0.005	-	19.0	-	38	0.075	3.29
активный уголь АУ-50, Т _{ос} = 1123 К									
0.0	0.377	0.118	0.196	0.196	26.2	11.1	195	-	-
0.153	0.317	0.115	0.146	0.163	24.4	10.9	-	0.047	1.34
0.410	0.270	0.096	0.169	0.110	19.6	10.3	-	0.127	1.02

поверхности мезопор A_{mc} . Снижение суммарного объема микро- и мезопор в области $Y < 0.1$ г/г, рассчитанное из экспериментальных данных (V_3), почти в 2 раза больше вычисленного при $\rho_{п} = 2.1$ (но $V_c^p - V_3$, если допустить в 1.5-2.0 раза меньше значения $\rho_{п}$). В менее подробно исследованной серии для АУ-50 одновременно происходит снижение объема и микро- и мезопор, причем $V_3 - V_c^p$ при $\rho_{п} = 2.1$ г/см³ (но эта серия получена при более высокой температуре пиролиза - см. табл. 26).

В проведенных в той же работе¹³⁾ кинетических исследованиях по начальным участкам кинетических кривых определена энергия активации E_a осаждения ПУ. При давлении метана 345 и 1000 гПа величина $E_a = 230$ кДж/моль, и $E_a = 290$ кДж/моль для давлений 6.65 и 17.3 гПа. Эти величины близки полученным в^{5,56,57)} в экспериментах по осаждению ПУ из CH_4 на саже и кварце - 270-280 кДж/моль при давлениях от атмосферного и выше, и 320-330 кДж/моль для низких давлений. Кроме того, обнаружено совпадение кинетических кривых роста пироуглерода в диапазоне 873-1173 К для гранул АУ-30 (диаметр 1.5 мм) и измельченных фракций. Эти факты указывают на кинетическую область пиролиза на АУ-30 и отсутствие внутридиффузионных торможений, связанных с глубиной протекания реакции.

В⁴⁵⁾ при нанесении ПУ из CH_4 при 1223 К на тот же уголь АУ-30 при $Y = 0.2$ г/г обнаружено резкое снижение объема пор, доступных для N_2 при 77 К (снижение суммарного объема от 0.27 до 0.018 см³/г) при практически неизменном объеме мезопор, доступных для молекул H_2O при 293 К ($W_0 = 0.163$ см³/г). Измельчение такого модифицированного ПУМ до фракции 250-500 мкм привело к росту доступного для молекул N_2 объема W_0 до 0.022 см³/г, а для фракции менее 0.250 мкм получена величина $W_0 = 0.037$ см³/г. Внешняя поверхность при этом не достигала 0.1 м²/г, т.е. увеличение объема доступных мезопор обусловлено именно вскрытием пор, блокированных пироуглеродом. Кроме того, подобный модифицированный ПУМ практически перестает адсорбировать C_6H_6 . Эти результаты подтверждают эффект блокировки пироуглеродом незаполненных пор.

Модифицированный пироуглеродом уголь АУ-30 исследован также в⁴⁹⁾ по адсорбции N_2 при 77 К и методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР). Оба метода дали близкие значения исходного размера мезопор (ширина щели

1.2-1.3 нм), который не меняется при нанесении, несмотря на снижение доступного для азота объема. Величина фактора V_3/V_{oc} , рассчитанного нами по приведенной выше методике при $\rho_{п} = 2.1$ г/см³, равна 2.6 (при $Y = 0.15$ и 0.23 г/г). Результаты измерений методом МУР позволяют полагать, что распределение и объем мезопор практически полностью сохраняются (т.е. мезопоры не заполняются ПУ). Дополнительный анализ образцов, насыщенных парами воды, показал идентичность сокращения объема мезопор, доступного для азота и H_2O . Из совокупности этих результатов сделан вывод: «при термическом разложении метана осаждение углерода в мезопорах активных углей не происходит» и возможна лишь блокировка входов в мезопоры.

Подобный вывод сделан и в¹⁴⁾ на основе исследований промышленного активного угля СКТ-6 нанесенным в подобных условиях ПУ, где по полученным данным пироуглерод осаждается лишь в объеме мезо- и макропор. Разница объемов, доступных для He при 573 К и недоступных для CH_4 при 303 К, близка начальному объему мезопор. При 450-620 К и давлении 60-120 МПа обнаружена активированная адсорбция N_2 и CH_4 в пористое пространство таких блокированных мезопор, причем адсорбция N_2 (кинетический диаметр по¹⁴⁾ 0.375 нм) выше, чем CH_4 (кинетический диаметр 0.414 нм). Согласно⁵⁰⁾ осаждение ПУ на активном угле с широким распределением размеров мезопор приводит к снижению объема микро- и мезопор, а при $Y > 0.77$ г/г обнаружен гистерезис, простирающийся вплоть до минимальных давлений, обусловленный резким (в десятки раз) снижением скорости установления равновесия, что авторы объясняют уменьшением размеров входов в мезопоры (т.е. уменьшением размера соответствующих горл).

Однако, результаты анализа работ^{13-15,40,45-47)} не позволяют отвергать столь категорично возможность заполнения части мезополостей пироуглеродом. Так, из дополнительного анализа данных табл. 26 (последний столбец) следует, что при вполне допустимой расчетной плотности ПУ $\rho_{п} = 1.7-1.8$ г/см³ наблюдаемые изменения суммарного объема микро- и мезопор при $Y \leq 0.104$ г/г удовлетворительно согласуются с расчетами.

В табл. 26 объемы пор отнесены к единице объема слоя, в этом случае для оценок использовалось уравнение (93):

$$V_{s,v} = V_{s,v,0} - Y\delta_o/\rho_n \quad (93)$$

полученное подстановкой в (92) соотношения для кажущейся (или насыпной) плотности модифицированных пироуглеродом ПУМ:

$$\delta = \delta_o(1+Y), \quad (94)$$

где $V_{s,v,0}$ и $V_{s,v}$ - соответствующие объемы пор (отнесены к объему слоя или зерна), δ_o и δ - значения кажущейся (насыпной) плотности для исходного и модифицированного ПУМ.

В области $Y > 0.104$ г/г условие $V_z = V_p$ требует слишком малых значений ρ_n (-1.0 г/см³); здесь возрастающее диффузионное сопротивление зерна, обусловленное преимущественным заполнением зон с минимальным диффузионным сопротивлением, приводит к непропорциональному увеличению доли ПУМ, осаждающегося на внешней поверхности зерна.

Однако результаты, полученные методом МУР⁴⁹, вскрытие части микропор при дроблении покрытых ПУ гранул^{46,48}, постоянство объема пор, доступных для паров воды⁴⁵ в совокупности указывают на блокировку по крайней мере части микропор, не заполненных пироуглеродом. Таким образом детальное распределение ПУ в пористом пространстве активных углей, содержащих поры разного типа, не совсем ясно и требует дальнейших исследований. Между тем, управляемое осаждение ПУ в заданных участках пористого пространства исходной матрицы имеет первостепенное значение, т.к. предопределяет многие свойства конечного модифицированного продукта.

Так, осаждение ПУ в местах контактов первичных частиц активированного угля с одновременным объемным заполнением зон с наиболее рыхлой их упаковкой предопределяет повышение механической прочности гранул (или других изделий), в данном случае - сопротивляемость к разрушениям при сжатии или ударе. Для увеличения сопротивляемости к истиранию целесообразно осажда́ть ПУ в зоне, примыкающей к внешней поверхности гранулы, с заполнением наиболее крупных макропор - зародышей трещин. Для получения УМС, предназначенных для селективной адсорбции при высокой концентрации целевого компонента (в области возможной его капиллярной конденсации) желательны наряду с микропорами сохранить (или создать) соответствующие мезопоры. В этом случае ПУ целесо-

образно осажда́ть на поверхности мезопор с образованием равномерной селективно проницаемой пористой пленки. При малых концентрациях целевого компонента мезопоры нужны лишь для транспорта компонентов к зонам адсорбции, в этом случае селективно проницаемую пленку ПУ целесообразно формировать на поверхности и в объеме мезопор. Такое регулирование в принципе должно обеспечиваться выбором исходной углеродной матрицы, источника ПУ, режимом пиролиза и осаждения (температура, парциальные давления компонентов, скорость перемешивания, зернение адсорбента).

Перейдем теперь к группе ПУМ, получаемых осаждением ПУ на гранулы, предварительно сформованные из технического углерода (сажи).

4.3.1 Композиционные материалы на основе пироуглерода и гранулированной сажи (сибуниты)

Пионерские работы Теснера по нанесению ПУ на сажи^{39,41,42,5,69,70} способствовали появлению еще одного равноценного по важности самостоятельного направления создания систем типа ПУ - гранулированная сажа. Первые публикации появились в 80-ых годах^{10,11,63}. Ермаков с соавт. в¹⁰ показали перспективность подобных композиций в качестве носителей для катализаторов, назвав этот класс ПУМ «сибунитом» (от «сибирский углеродный носитель»). Гоффман с соавт. в⁶³ использовали нанесение ПУ на сформованные из сажи гранулы для их упрочнения и получения, в конечном итоге, микросферических гранулированных адсорбентов для хроматографии. Использовались сажи с исходной удельной поверхностью 10-250 м²/г, ПУ наносился из потока паров бензола в инертном газе при 1053-1323 К (см. в разделе 4.2). Резкий рост механической прочности происходил в области значений $Y \sim 0.10-0.12$ г/г, дальнейшее нанесение ПУ мало влияет на прочность, но снижает удельную поверхность и поэтому нерационально. В качестве оптимального предложен режим осаждения ПУ при 1173-1223 К и мольной доле C_6H_6 в потоке 0.33, при этом выход ПУ достигает 90% от теоретического.

Типовые адсорбционные, структурные и текстурные свойства сибунитов рассмотрены в^{10-12,71-75}. В⁷¹ исследована адсорбция C_6H_6 и паров воды при 293 К на 4 типовых сибунитах.

Удельная поверхность $A_{БЭГ}$ изменялась в диапазоне 240-430 м²/г, объем микропор равен 0.02 см³/г (определен сравнительным методом, поверхность мезопор $A_{\alpha} = 200-370$ м²/г), суммарный сорбционный объем V_s , определенный по бензолу при $P/P_0 = 0.95$, изменялся в диапазоне 0.75-0.28 см³/г (снижаясь с уменьшением $A_{БЭГ}$), а значения V_{Σ} , измеренные по адсорбции паров воды - в диапазоне 0.1-0.2 см³/г. В целом исследованные образцы сибунитов представляют собой типичные мезопористые гидрофобные ПУМ.

Формирование текстуры сибунитов наиболее детально исследованы в^{36,37,76,77}), а свойства носителей и катализаторов на их основе - в^{12,78}). В табл. 27 приведены характеристики саж, использованных в работах^{36,37,76,77}) для получения сибунитов.

Средний размер частиц D_{Σ} определен из данных электронной микроскопии и соответствует первичным частицам. Сажи серий 1-3 высокоструктурированы и состоят из первичных (650-150 нм) и вторичных (от 1 до 100-150 мкм) агрегатов; Сажа П 803 наиболее грубодисперсна и наименее агрегирована, ей соответствует максимальная насыпная плотность и минимальный удельный объем $V_{ДБФ}$, измеренный по дибутилфталату.

Сажи формовали в гранулы размером 1-3 мм, на которые при 1123-1223 К осаждали пироуглерод, образующийся при пиролизе пропан-бутановой смеси. Приведенный в табл. 27 суммарный объем пор исходных гранул V_{Σ} для серий 1-3 близок объему, измеренному по адсорбции ДБФ на исходных сажах.

Таблица 27. Характеристики саж, использованных в^{36,37,76,77}) для получения сибунитов.

тип сажи	серия	A_{N_2}	A_{Ar}	A_{Φ}	объем $V_{ДБФ}$ по методу дибутилфталата	средний размер частиц D_{Σ}	насыпн. плотн. Δ	V_{Σ}
		м ² /г						
П 267	1	266	266	244	1.64	22	0.225	1.73
399	2	-	660	425	1.80	15-18	0.240	1.94
П 145	3	-	129	96	1.26	18	0.280	1.25
П 803	4	13.5	16.7	15.4	0.81	160-200	0.320	2.0

Суммарный объем пор V_s определен методом ртутной порометрии.

но для сажи П 803 (серия IV) $V_{\Sigma}/V_{ДБФ}=2.47$. Это соответствует появлению дополнительной пористости между частицами при грануляции этой сажи, наименее агрегированной в исходном состоянии.

После нанесения ПУ «уплотненные» гранулы из технического углерода (ТУ) могут использоваться непосредственно в качестве мезопористых или макропористых ПУМ или подвергаться дополнительной активации в токе водяного пара при 973-1373 К. Рассмотрим сначала изменения текстуры при «уплотнении» гранул (т.е. покрытии их ПУ без активации).

4.3.2 Формирование текстуры при нанесении пироуглерода на гранулированные сажи (стадия «уплотнения» сибунита)

Результаты адсорбционных и ртутно-порометрических исследований (рис. 39) образцов «уплотненного» сибунита с разными значениями Y (г ПУ/г исх. ТУ; отобраны в экспериментах с разной продолжительностью нанесения в кипящем слое)^{36,77}) позволили выделить три последовательных стадии осаждения на гранулах серий I-III, имеющих в исходном состоянии бипористую текстуру: I - на всей поверхности частиц ТУ с преимущественным заполнением объема между первичными агрегатами (для ТУ серий I-III - поры с $r > 100$ нм); стадия II - осаждение на всей доступной поверхности с преимущественным заполнением пор в объеме первичных агрегатов (поры с $r < 100$ нм); стадия III - при значениях $Y > 3.5$ г/г - отложение ПУ на внешней поверхности гранул с одновременным сокращением оставшегося объема пор внутри гранул.

Исходные гранулы ТУ серии IV имеют однороднопористую текстуру, в этом случае сначала происходит осаждение ПУ на всей поверхности со снижением суммарного объема пор без изменения их распределения по размерам, при $Y > 2.0$ г/г средний размер начинает снижаться за счет заполнения наиболее крупных макропор.

Наблюдаемые изменения суммарного объема пор (данные ртутной порометрии), отнесенные к массе исходного ТУ, описываются уравнением (92), которые в данном случае записываются в виде

$$V_{\Sigma,y} = V_{\Sigma,0} - \xi \cdot y / \rho_{II} \quad (95)$$

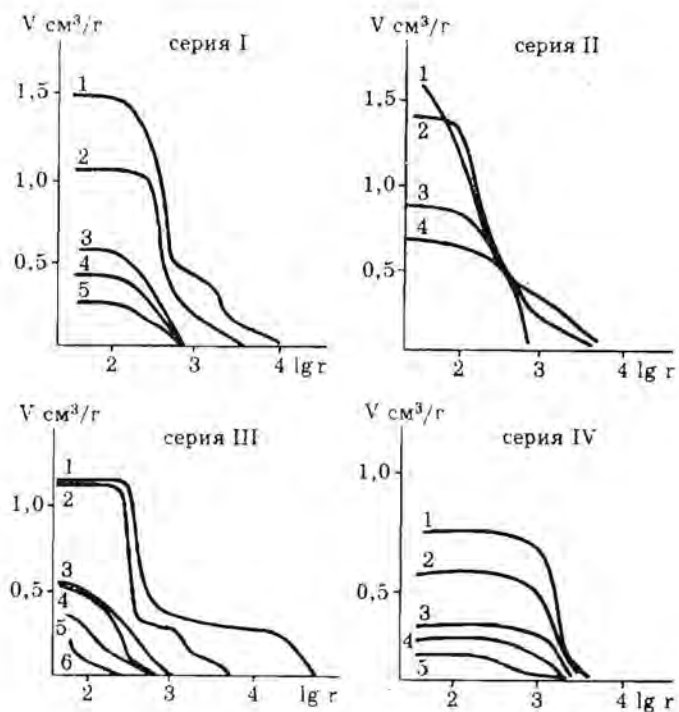


Рис. 39. Интегральные кривые распределения пор по размерам для сибунитов серий I-IV, измеренные на ртутном порометре PoreSizer 9200. Содержание пироуглерода Y , г/г исх.: **серия I** 1 - 0.16, 2 - 0.42, 3 - 1.22, 4 - 1.67; 5 - 3.04; **серия II**: 1 - 0.17, 2 - 0.25, 3 - 0.75, 4 - 0.92; **серия III**: 1 - 0.10; 2 - 0.28; 3 - 0.89; 4 - 1.02, 6 - 2.60; **серия IV**: 1 - 0.69; 2 - 1.29; 3 - 1.58; 4 - 2.12; 5 - 1.18

где $V_{\Sigma,0}$ и $V_{\Sigma,y}$ - объем пор, для исходного ТУ и продукта уплотнения, отнесенные к массе исходного ТУ, ξ - доля ПУ, осажденного в объеме гранул сибунита (при $\xi < 1.0$ часть ПУ осаждается на их внешней поверхности).

Анализ экспериментальных данных в координатах уравнения (94) показал линейное снижение значений $V_{\Sigma,y}$ с ростом Y , коэффициенты корреляции этих зависимостей для серий I-IV равны, соответственно (в скобках - значения ρ/ξ): 0.994 (2.29); 0.972 (1.52); 0.967 (5.18); 0.914 (1.54). Принимая $\rho_n = 1.52-1.54$ г/см³ (по данным для серий II и IV), получим, что для серий I и III $\xi = 0.5$ и 0.3, соответственно, для серий I и III $\xi = 1.0$.

Линейное снижение суммарного объема пор с ростом Y указывает на отсутствие эффекта блокировки незаполненных полостей, для наиболее крупнопористых гранул серий II и IV осаждение происходит во всем объеме, а в случае более тонкопористых гранул серий I и III значительная часть ПУ осаждается на внешней поверхности.

На рис. 40 показаны изменения удельной поверхности сибунитов серий I-IV⁷⁷⁾ (в данном случае $A_{БЭТ} = A_\alpha$, микропоры отсутствуют).

В серии IV с изначально однородным распределением пор по размерам и высокой порозностью ($\epsilon_0 = 0.80$) относительные изменения доступной поверхности $\lambda = A(1+Y)/A_0$ соответствуют равномерному осаждению ПУ на поверхности частиц с рыхлой их упаковкой (см. рис. 38). В сериях I и III с наиболее плотно упакованными агрегатами первичных частиц начальное резкое снижение поверхности характерно для ситуаций с заполнением мест контактов между первичными частицами (рис. 38, пунктирная кривая), а дальнейший относительный рост и снижение поверхности соответствует осаждению ПУ на поверхности агрегатов (рис. 38), а также, как следует из анализа изменений пористости, и внешней поверхности гранул. В серии II происходит однородное осаждение по всей поверхности, которая сначала увеличивается из-за осаждения на поверхности первичных частиц в рыхло упакованных агрегатах, а далее, по мере заполнения объема агрегатов и зон контактов между агрегатами, также относительно быстро снижается.

Степень заполнения U объема пор исходных гранул ТУ при пренебрежимо малом осаждении на внешней поверхности ($\xi = 1.0$) равна

$$U_{TY} = \xi Y (1 - \epsilon_0) \rho_{TY} / \rho_n \epsilon_0 = \xi Y / V_{\Sigma,0} \rho_n \quad (96)$$

а пористость модификатора ϵ_c при $\xi = 1.0$ и $\rho_n = 1.52$ г/см³ равна

$$\epsilon_c = \epsilon_0 (1 - U_{TY}) \quad (97)$$

Соответственно, предельное заполнение пор гранул ($U=1.0$) при $\xi = 1.0$ должно происходить при $Y_{max} = 2.63$ г/г для серии I и $Y_{max} = 1.9$ г/г для серии III. В случае серий II и IV при условии $\xi = 1.0$ $Y_{max} = 2.95$ г/г и 3.04 г/г, соответственно (в уравне-

ниях (96-97) ϵ_0 и $V_{\Sigma 0}$ - пористость и удельный объем пор исходных гранул из ТУ).

Осаждение ПУ в пористом пространстве гранул резко повышает их механическую прочность, измеряемую по предельной удельной нагрузке при сжатии. По мере заполнения пористого пространства система из типично корпускулярной переходит в «консолидированное» (по⁷⁹) состояние, где прочность определяется уже не сечением индивидуальных контактов между первичными или вторичными частицами^{80,81}, а долей сечения, заполненного твердой фазой^{79,2}). В таких случаях по⁷⁹ удельная (отнесенная к единице сечения) прочность Pr определяется уравнением типа

$$Pr = Pr_0(1-\epsilon)^n, \quad (98)$$

где Pr_0 - прочность при остаточной пористости $\epsilon = 0$.

На рис. 41 в координатах уравнения (98) представлены результаты измерения прочности гранулированных сибунитов серий I-IV с разной остаточной пористостью (расчет по уравне-

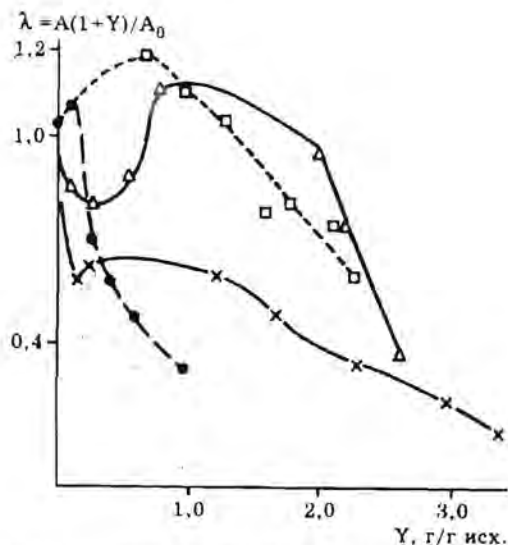


Рис. 40. Снижение доступной поверхности в зависимости от количества нанесенного пироуглерода Y : + - серия I, ● - серия II, Δ - серия III, □ - серия IV, по данным⁷⁷).

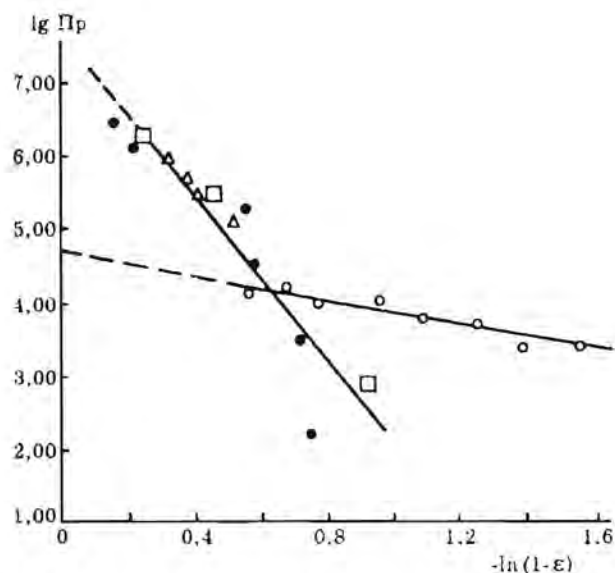


Рис. 41. Изменения прочности гранул (на раздавливание) в зависимости от остаточной пористости гранул ϵ , обозначения - см. рис. 40 (по данным⁷⁷).

нию (97)). Приведены результаты, полученные усреднением значений прочности 20 гранул в каждой точке. В области $\epsilon < 0.5$ величина показателя степени n в уравнении (98) равна 4.0, (величина $Pr \sim 1800$ кг/см²), в области $\epsilon > 0.5$ величина $n = 1.0$ (величина $Pr_0 \sim 113$ кг/см²).

4.3.3. Активация сибунитов

Формирование текстуры сибунитов при их окислительной активации рассмотрено в работах^{37,76,77}). Активация проводилась в кипящем слое сибунита в токе паров воды при 973-1137 К, степень активации γ рассчитывали по потерям массы, отнесенным к массе исходного (неактивированного) сибунита. В табл. 27 сопоставлены структурные характеристики исходных ТУ и полученных из них сибунитов до и после стадии активации.

Из таблицы видно, что нанесение ПУ сопровождается ростом средних значений параметров, характеризующих степень структурной упорядоченности, т.е. структурная упорядоченность

Таблица 27. Структурные характеристики некоторых сибунитов (по^{10,82}).

исходн. ТУ	степень		плотн. по He ρ, г/см ³	структурные характеристики, нм			степень упорядоченности
	уплотн. γ, г/г	активиз. γ, г/г		d ₀₀₂	L _a	L _c	
П-803	0	0	1.865	0.359	2.4	1.8	0.34
-"	2.2	0	1.936	0.349	3.5	3.4	0.59
-"	2.2	0.13	1.980	0.349	4.5	3.5	0.59
П 267э	0	0	2.070	0.359	2.5	1.8	0.34
-"	3.6	0	1.860	0.349	3.8	3.0	0.59
-"	3.6	0.21	2.070	0.349	3.8	3.3	0.59
П-514	0	0	1.898	0.360	-	-	-
-"	2.0	0	1.905	0.356	-	3.2	0.30
-"	2.0	0.18	-	0.356	-	-	-
-"	2.0	0.41	2.080	0.348	-	4.0	0.40

ПУ существенно выше, чем ТУ. По данным электронной микроскопии^{10,36}, ПУ откладывается на поверхности частиц сажи в виде слоев, морфология и взаимное расположение которых во многом подобны показанным на рис. 22 для углерода из мезофазы. Структурные характеристики ПУ и углерода из мезофазы также близки, что обусловлено аналогиями в механизмах их образования на стадиях относительно свободного роста полиаренов (в газовой или жидкой фазе) и их ориентации как взаимной так и относительно поверхности осаждения. Частицы сажи, образующиеся в более жестких условиях пересыщения, быстрой поликонденсации и коагуляции, имеют менее упорядоченную структуру.

Таким образом сибунит является углеродным композиционным материалом с несколько различающимися по свойствам составляющими компонентами. Эти различия определяют особенности формирования текстуры при активации. Доступная поверхность исходного (неактивированного) сибунита образована преимущественно базисными плоскостями турбостратных графитоподобных углеродных слоев. Такое покрытие химически более инертно, чем менее упорядоченные частицы ТУ, но выполняет роль своеобразной «защитной» оболочки. Поэтому активация начинается с порообразования в наиболее дефектных и наиболее доступных участках пироуглеродного покры-

тия. После образования в этой «защитной» оболочке связанной системы пор, достигающей поверхности сажевых частиц, начинается последовательная интенсивная газификация последних, в пределе приводящая к образованию полостей в местах их размещения. В результате в ходе активации развивается система относительно тонких пор в пироуглеродном покрытии и, сначала также тонких, но далее более крупных полостей в местах расположения частиц сажи; средние размеры пор, суммарная пористость и степень связности частиц постепенно возрастают, одновременно снижается степень связности каркаса твердой фазы ПУМ.

Схема процессов, происходящих при нанесении ПУ и активации, основанная на экспериментальных данных^{36,37,76,77} показана на рис. 42. Здесь переход «а»→«в» соответствует стадии «уплотнения», а переходы «в»→«с»→«d»→«е»→«f» - активации с возрастающим обгаром γ. В ситуации «с» у внешней поверхности гранул сибунита начинает образовываться система тонких пор в пироуглеродном покрытии, а в ситуации «d» начинается газификация частиц ТУ, расположенных вблизи внешней поверхности гранул. Ситуация «е» соответствует моменту практически полного выгорания некоторых частиц сажи и продолжающейся газификации ПУ и ТУ в остальных зонах зерна. В ситуации «f» сажа выгорела полностью, продолжается газификация остатков ПУ; гранулы окончательно теряют механическую прочность, превращаются в обломки различной формы с преобладанием характерной чешуйчатой формы.

Стадии «с»→«е» исследованы в³⁷) на сибунитах серии I (см. табл. 27) с начальной долей пироуглерода $Y_G = 3.6$ г/г и $v^{76)}$ на сибунитах с удельной поверхностью исходного ТУ 50 и 100 м²/г ($Y_0 = 1.7$ г/г и 2.0 г/г, соответственно).

В начальной стадии активации сибунитов серии I в области $\gamma < 0.2$ методы ртутной порометрии и электронной микроскопии не обнаруживают заметных изменений³⁷⁾. Так, суммарный объем пор с $\rho > 3$ нм остается на уровне 0.075 см³/г, что соответствует ситуации «с» на рис. 42, когда основные изменения происходят на микротекстурном уровне в диапазоне размеров порядка нм (до 3 нм в данном случае). Однако, адсорбционный анализ дает богатую информацию о происходящих текстурных трансформациях (использовались изотермы адсорбции азота при

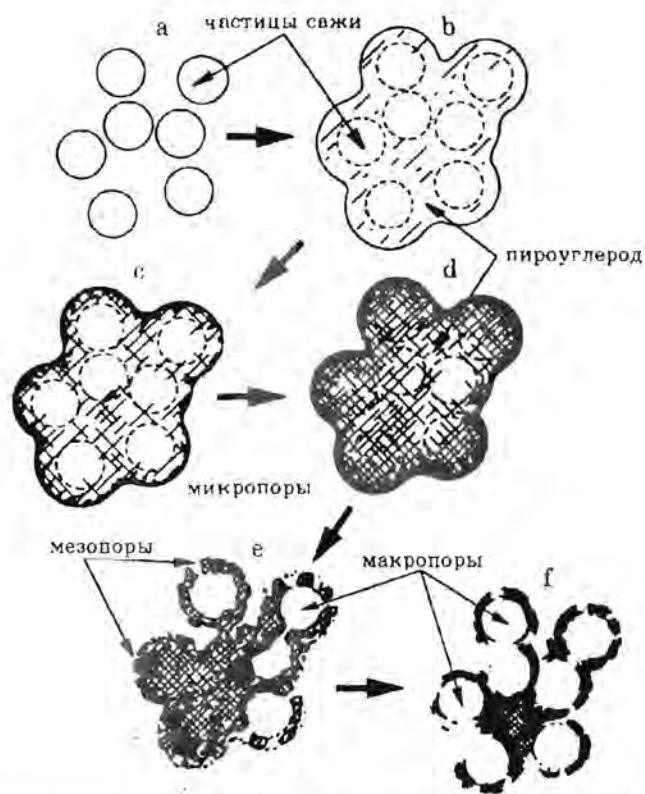


Рис. 42. Схема формирования текстуры сибунита на последовательных стадиях нанесения ПУ (а — д) и активации (е — ф).

77 К, которые анализировались сравнительным и другими методами). Рассмотрим кратко основные результаты полученные в³⁷⁾.

Сначала (область $\gamma < 0.05-0.09$ г/г) появляются очень тонкие микропоры, предельно доступные для азота при 77 К, которые, по-видимому, соответствуют выгоранию отдельных турбоэлектронных слоев или микродефектов. Объем таких микропор V_{μ}^I достигает 0.02 см³/г при $\gamma = 0.056$ г/г (здесь удельные величины объема и поверхности отнесены к массе продукта), повышается до 0.034 см³/г при $\gamma = 0.093$ г/г и далее снижается (практически до нуля при $\gamma \geq 0.5$ г/г). При $\gamma \geq 0.05$ г/г появляются супермикропоры размером ~ 1.2 нм (по-видимому, результат выгорания «пачек» из ~ 3 слоев), образование и рост объема которых - ос-

новная причина развития поверхности активированного сибунита, возрастающей от 10 м²/г (исходный сибунит, $\gamma = 0$) до 260 м²/г при $\gamma = 0.21$ г/г (объем супермикропор $V_{\mu}^{II} = 0.159$ см³/г или 63% от суммарного объема пор), до 631 м²/г при $\gamma = 0.507$ г/г ($V_{\mu}^{II} = 0.587$ см³/г или 75% от суммарного) и, наконец, до 885.5 м²/г при $\gamma = 0.713$ г/г ($V_{\mu}^{II} = 1.414$ см³/г, или 64% от суммарного объема пор). Поверхность пор с размерами, превышающими «калиброванный» размер этих супермикропор, остается на уровне $10-15$ м²/г с некоторой тенденцией к росту в области $\gamma > 0.21$ г/г, т.е. незначительно превышает удельную поверхность исходного сибунита, образованную преимущественно крупными мезопорами.

При $\gamma > 0.2-0.5$ на изотермах адсорбции азота заметно увеличивается ширина петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, анализ которой указывает на образование крупных полостей с характерными размерами $10-90$ нм, которые связаны с внешней поверхностью горлами размером ~ 3 нм (приведены диаметры). Это соответствует выгоранию отдельных частиц и агрегатов сажи, т.е. переходу к ситуации «е» на рис. 42.

В³⁷⁾ также приведены результаты рентгенофазового анализа исходного и активированного до $\gamma = 0.208$ г/г образцов, показавшие, что активация практически не влияет на значение $d_{002} = 0.49 \pm 0.01$ нм и мало влияет на L_a (получено 3.8 и 3.7 нм) и L_c (3.0 и 3.3 нм). Кроме того, проведены расчеты плотности «удаляемой твердой фазы» ρ_y по уравнению (75) и измеренным по He значениям плотности, а также по уравнению (76) и измеренным по адсорбции азота изменениям объема пор (при расчете в уравнениях (75) и (76) значения параметров β заменимы на $(1-\gamma)$). В области $\gamma < 0.5$ измерения по He дали $\rho_y = 1.7$ г/см³ по азоту $\rho_y = 1.67$ г/см³, т.е. два независимых метода расчета дают удовлетворительно согласующиеся результаты. Полученная величина ρ_y несколько ниже плотности ПУ и ТУ, что может быть связано с дополнительным вскрытием микроструктурных дефектов и вакансий при активации.

В⁷⁶⁾ исследования активации сибунитов, полученных на сажах разной исходной дисперсности (диапазон $10-100$ нм) подтвердили рассмотренную выше последовательность трансформаций текстуры: сначала образование тонких микропор, предельно доступных для азота при 77 К, затем возрастающий рост

объема супермикропор с характерными «калиброванными» размерами 1-1.2 нм (позиция «с» на рис. 41), появление мезопор за счет «прогорания» стенок супермикропор и начинающегося выгорания частиц ТУ (позиция «d»), развитие крупных пор, соизмеримых с частицами ТУ, связанных с внешней поверхностью сначала относительно узкими горлами с последующим ростом объема полостей и горл, определяющих их доступность (позиция «е»). Стадия перехода к позиции «f» подробно не исследовалась из-за малой ее практической ценности.

Роль кривизны слоев пироуглерода, возрастающей при его осаждении на сажах с частицами меньших размеров, в основном проявляется в некотором росте объема тонких микропор V_{μ}^1 (от $1.5 \cdot 10^{-3}$ см³/г при среднем размере частиц исходной сажи $D_0 = 100$ нм до $3.4 \cdot 10^{-2}$ см³/г при $D_0 = 10-15$ нм). Наиболее существенный результат⁷⁶⁾ - наблюдаемое при снижении D_0 расширение области преимущественного образования супермикропор размера 1-1.2 нм. По-видимому, образование таких микропор связано с концентрацией дефектов и напряжений, являющихся инициаторами («зародышами») появления таких «калиброванных» пор. Снижение кривизны поверхности слоев ПУ уменьшает концентрацию таких «зародышей», в результате при некоторых значениях γ дальнейшие приращения $\Delta\gamma$ сопровождаются не появлением новых супермикропор, а ростом уже имевшихся, прогоранием стенок между ними и соответствующим появлением более крупных мезопор. Этот результат имеет важное значение, т.к. подобные калиброванные поры - это углеродные молекулярные сита соответствующего размера, а для увеличения их объема необходимо активировать сибуниты, полученные на сажах максимальной дисперсности.

Кроме того, дисперсность сажи естественно влияет на размер крупных полостей, образующихся при ее газификации, что также существенно для ряда практических ситуаций.

Рассмотренные механизмы формирования сибунитов показывают широкие возможности варьирования их текстуры. Так величина их удельной поверхности может изменяться в диапазоне 1-800 м²/г. Размер микропор может регулироваться во всем воображимом диапазоне (10^2 - 10^4 нм) за счет дисперсности, условий обработки и формовки исходной сажи, размер и объем мезопор (диапазон 10^1 - 10^2 нм) - дисперсностью сажи, количес-

твом осаждаемого пироуглерода U , степенью активации γ , размер и объем микропор (диапазон 0.1-1 нм) - также дисперсностью сажи, величинами U и γ . Дополнительные возможности открывает высокотемпературная (вплоть до температур графитизации) обработка, дополнительное нанесение ПУ на уже активированный сибунит (например, с целью регулирования молекулярно-ситовых свойств) и т.д. Все это позволяет рассматривать сибуниты как новый высокоперспективный класс ПУМ - основу широкого ассортимента ПУМ с заданными структурными и текстурными характеристиками, полученных в рамках одной технологии. Примеры эффективного использования сибунитов как носителей катализаторов описаны, например, в⁸²⁻⁸⁶⁾.

4.4. Заключение

Из приведенных данных и их анализа следует, что в первом приближении механизмы пиролиза в газовой фазе идентичны механизмам твердо- или жидкофазного пиролиза, хотя их действие и смещено по шкале температур. Направление геометрических трансформаций здесь также диктуется переходом углерода от sp^3 к sp^2 гибридизации, практически неизбежно проявляется на микроструктурном и микротекстурном уровне (образование первичных «корпускул» - графенов), но степень расширения на последующие уровни текстуры определяется условиями пиролиза.

При высокой скорости пиролиза и пренебрежимо малой поверхности A_{oc} образуются сажи, текстура которых полностью определяется газофазными процессами. В отсутствие кислорода и других агентов, способствующих принудительной фиксации графенов, возможна их довольно плотная концентрическая (сферическая) ориентация с образованием термических саж, при наличии кислорода образуются более случайно упакованные канальные сажи. Управление режимом процесса позволяет регулировать размер частиц саж и степень их агрегации.

Роль процессов на поверхности возрастает с уменьшением скорости осаждения $V_{oc} = (\text{скорость пиролиза})/A_{oc}$. Сначала (двигаясь из области образования саж) поверхность влияет лишь на агрегацию уже сформированных частиц сажи, далее могут осаждаться несформированные кластеры и агрегаты графенов, и на-

конец, графены все убывающего размера. Соответствующие механизмы и изменения плотности ПУ показаны на рис. 35.

После осаждения на поверхности возможно продолжение пиролитических процессов, а также миграция и переориентация графенов, приводящая к росту плотности их упаковки, но затрудняющаяся с ростом размеров и степени агрегации. Образование ориентированных турбостратных слоев ПУ при 1100-1600 К²⁻⁵) свидетельствует о возможности миграции при таких температурах. В связи с этим отметим, что показанное на рис. 35e снижение плотности в диапазоне 1700-2200 К, по-видимому, обусловлено затруднениями в поверхностной миграции крупных агрегатов, образующихся в этих условиях в газовой фазе. При эффективной поверхностной подвижности графенов следует ожидать их ориентации относительно поверхности «стенки», подобной показанной на рис. 22 для мезофазы. Поэтому осаждение ПУ в тонкопористых матрицах с сильно искривленной поверхностью (например, в силикагелях) может сопровождаться значительным снижением плотности пироуглерода ρ_n . В микропористых матрицах типа углей с преимущественно плоско-щелевидной формой пор подобный эффект мал, но сохраняется «стеночный эффект» (см. раздел 2.1, в данном случае его лучше назвать «эффектом противоположной стенки»), а также возможность принудительной фиксации из-за сохраняющихся даже при таких температурах адсорбционных сил, молекулярно-ситовых эффектов и т.д. Поэтому вероятность снижения плотности ρ_n достаточно велика и в таких случаях. В результате вопрос - происходит ли частичное заполнение микропор углей пироуглеродом с низким значением ρ_n или они только блокируются плотной пленкой ПУ - часто не имеет однозначного ответа.

Наконец, при осаждении ПУ в тонкопористых матрицах важнейшее значение имеют диффузионные факторы, которые могут действовать даже в условиях выполнения всех внешних атрибутов «кинетического» режима (см. рис. 36, 37) из-за чрезвычайно медленной миграции графенов в тонкие поры. Подбор соответствующих режимов может обеспечить преимущественное осаждение ПУ на внешней поверхности (поверхности макропор) или заданное более глубокое проникновение, а допол-

нительная дозировка кислорода (или других аналогичных «сшивающих» агентов) - заданную рыхлую упаковку ПУ. Такое регулируемое осаждение - один из ключевых факторов, обеспечивающих, например, получение углеродных молекулярных сит (УМС), повышение механической прочности и т.д.

Сейчас метод осаждения ПУ наиболее широко применяется в производстве композиционных и графитовых материалов, а также производстве саж. Лишь в последнее время богатейшие возможности этого метода начали использовать в производстве сибунитов, и, по-видимому, УМС. Можно ожидать появления ряда других вариантов использования этого метода, например, для получения «капсулированных» катализаторов с оболочкой: обладающей необходимыми молекулярно-ситовыми, адсорбционными, механическими или гидрофобными свойствами, повышенной электро- и теплопроводностью и т.д. Эта же технология весьма перспективна и при получении различных крупноблочных изделий, позволяющих одновременно решать технологические и конструкционные проблемы.

4.4. Литература

1. Физалков А.С. Углеродные материалы. -М.: Энергия. -1979. -с.320.
2. Bokros I.C. in "Chemistry and Physics of carbon". -1969. -v.5. -p.1.
3. Palmer H.B., Charles P. -ibid. -1965. -v.1. -p.265.
4. Kotlensky M.V. -ibid. -1973. -v.9. -p.172.
5. Tesner P.A. -ibid. -1984. -v.19. -p.65.
6. Lahaye I., Prado G. -ibid. -1978. -v.14. -p.167.
7. Lahaye I. Carbon. -1992. -v.30. N3. -p.309-314.
8. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. -М.: Химия. -1975. -с.384.
9. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. -М.: Химия. -1986. -с.272.
10. Yermakov Y.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V. and so on Reakt. kinet. catal. -Letter. -1987. -v.32. -p.435
11. Yermakov Y.I., Startsev A.N., Shurovit S.A. -ibid. -1988. -v.36. -p.65.
12. Симонов П.А., Мороз Э.М., Лихолобов В.А., Плаксин Г.В. Изв. АН СССР, сер.хим. -1990. N7. -с.1478.

13. Внуков С.П., Поляков Н.С., Дубинин М.М., Федосеев Д.В., Николаев К.М. Изв. АН СССР, сер.хим. -1986. N2. -с.267.
14. Прибылов П.А., Внуков С.П., Калашников И.А. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1988. -N8. -с.1709.
15. Федосеев Д.В., Внуков С.П., Поляков Н.С., Дубинин М.М. ДАН СССР. -1983. -т.269. -с.645.
16. Moore S.V., Trimm D.L. Carbon. -1977. -v.15. -p.177.
17. Miura K., Hayashi J. -ibid. -1991. -v.29. -p.653.
18. Chikam K., Suzuki M. -ibid. -1979. -v.17. -p.339.
19. Lucas P., Marchand A. -ibid. -1990. -v.28. -p.207.
20. Frenklach M., Clary D.W., Gardiner W.C., Stein S.E. 21st Intern. Symp. Combustion. -Pittsburg: USA. -1986. -p.1067.
21. Mc Allister P., Wolf E.E. Carbon. -1991. -v.29. -p.387.
22. Dimitrijevic S.T. -ibid. -1991. -v.29. -p.605.
23. Bokros J.C. -ibid. -1965. -v.3. -p.17.
24. Lalaye J., Prado G., Donnet J.B. -ibid. -1974. -v.12. -p.27.
25. Ван дер Плас в сб. "Строение и свойства адсорбентов и катализаторов", -М.: Мир. -1973. -с.436.
26. Ward R.I., Waxman H.R., Berling I.P., O'Rourke. Carbon. -1968. -v.6. -p.603.
27. Кельцев В.В., Теснер П.А. Сажа, свойства, производство и применение. -М-Л: Гостоптехиздат. -1952. -с.173.
28. Печковская К.А. Сажа как усилитель каучука. -М.: Химия. -1968. -с.215.
29. Зуев В.П., Михайлов В.В. Производство сажи. -М.: Химия. -1965.
30. Kinoshita K. Carbon. "Electrochemical and Physicochemical Properties". -N.-Y.: Wiley-Intersci. -1988.
31. Parkinson D. Reinforcement of Rubber. -London. -1957.
32. Speck I.S., Endo M., Dresselhaus M.S. J. Cryst. growth. -1989. -v.94. N4. -p.834.
33. Salome L., Samona F. Carbon. -1991. -v.29. N4/5. -p.599.
34. Fenelonov V.B., Gavrilov V.Yu., Simonova L.G. in "Preparation of catalysts III". -Amsterdam: Elsevier. -1983. -p.665.
35. Фенелонов В.Б., Симонова Л.Г., Гаврилов В.Ю., Дзисько В.А. Кинетика и катализ. -1982. -т.23. -с.444.
36. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Чувилин А.Л., Плаксин Г.В. и др. Химия твердого топлива. -1990. N2. -с.125.
37. Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Семиколонов В.А. Химия твердого топлива. -1990. N4. -с.124.
38. Fitzer E. Carbon. -1987. -v.25. N1. -p.163.
39. Песик В.К., Макаров К.И., Теснер П.А. Хим. промышл. -1964. -т.11. -с.808.
40. Ismail S.M.K., Rose M.M., Mahowald M.A. -ibid. -1991. -v.29. -p.579.
41. Поляков М.М., Теснер П.А. ДАН СССР. -1953. -т.93. N5. -с.855; N6. -с.1061.
42. Теснер П.А., Рафалькес И.С. ДАН СССР. -1951. -т.80. N2. -с.401; -т.87. N5. -с.821.
43. Marinkovic S., Dmitrijevic S.T. Carbon. -1985. -v.23. -p.691.
44. Dmitrijevic S.T. -ibid. -1991. -v.29. -p.605.
45. Дубинин М.М., Федосеев Д.В., Внуков С.П., Поляков Н.С. Изв. АН СССР, сер.хим. -1983. -N11. -с.2485.
46. Федосеев Д.В., Внуков С.П., Варнин В.П. ДАН СССР. -1974. -т.218. -с.399.
47. Федосеев Д.В., Внуков С.П. ДАН СССР. -1973. -т.209. -с.1162.
48. Дубинин М.М., Жук Г.С., Заверина Е.Д. Ж.физ.химии. -1957. -т.31. N5. -с.1126.
49. Плавник Г.М., Давыдова М.А., Внуков С.П. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1988. N5. -с.991.
50. Внуков С.П., Успенская К.С. -ibid. -1990. N1. -с.7.
51. Juntgen H., Khoblauch K. et. al. 4th London Intern. Conf. on Carbon and Graphite. -1974. -p.139.
52. Колмогоров А.Н. Изв. АН СССР, отд.мат.наук. -1937. N3. -с.355.
53. Weissberg H.L. J. Appl. Phys. -1963. -v.34. -N9. -p.2636.
54. Van Eckelen H.A.M. J. Catal. -1973. -v.29. N1. -p.75.
55. Van Krevelen M.E., Van der Hoed N. J. Chromatogr. -1973. -v.83. N1. -p.111.
56. Де Бур Динамический характер адсорбции. -М.: ИЛ. -1962. -с.290.
57. Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др. Декорирование поверхности твердых тел. -М.: Наука. -1976. -с.112.
58. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. -М.: Изд. АН. -1960. -с.272.

59. Полинг Л. Общая химия. -М.: Мир. -1974. -с.846.
60. Juntgen H. Carbon. -1977. -v.15. N1. -p.273.
61. Richter E., Erdor and Khole, Erdgas. -Petrochemi. -1987. -v.40. -p.432.
62. Carruba R.V., Urbanic J.E., Wagner N.J., Zanitsch M. AIChE Symp.Ser. -1984. -v.80. N1. -p.76.
63. Hoffman W.P., Vastola F.J., Walker P.L. Carbon. -1984. -v.22. -p.585; -1985. -v.23. -p.151; -1989. -v.26. N4. -p.485.
64. Verma S.K. -ibid. -1991. -v.29. N6. -p.793.
65. Golden T.C., Sircar S. Carbon. -1990. -v.28. N3. -p.683.
66. Zhdanov V.B. in "Advances in Catalysis". -1993. -v.39. -p.1.
67. Beeckman J.W., Froment G.F. Chem.End.Sci. -1980. -v.35. -p.805.
68. Sahimi M., Tsotsis T.T. J.Catal. -1985. -v.96. -p.552.
69. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. -М.: Химия. -1972. -с.81.
70. Теснер П.А., Городецкий А.Е., Текунова Т.Е. Химия твердого топлива. -1975. N5. -с.118.
71. Поляков Н.С., Петухова Г.А., Суrowикин В.Ф. Изв. АН СССР, сер.хим. -1993. N8. -с.1377.
72. Суrowикин В.А. в сб. "Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности". -Пермь. -1991. -с.21.
73. Суrowикин Б.Д., Горюнов Г.А. в сб. "Достижения в области производства и применения технического углерода". -М. -1980. -с.40.
74. Суrowикин В.Ф., Плаксин Г.Н., Ермаков Ю.И. и др. Пат. США 4978649.
75. Дубинин М.М., Кутяев Л.И., Поляков Н.С., Суrowикин В.Ф. Изв. АН СССР, сер.хим. -1987. N 7. - с. 1453.
76. Плаксин Г.В., Суrowикин В.Ф., Фенелонов В.Б. и др. Кинетика и катализ. -1993. -т.34. N6. -с.1079.
77. Суrowикин В.Ф., Фенелонов В.Б., Плаксин Г.В. и др. Химия твердого топлива. -1994. -в печати.
78. Оккель Л.Г., Фенелонов В.Б., Локтев В.Ф. Кинетика и катализ. -1993. -т.34. N4. -с.711.
79. Балыгин М.Ю., Кипарисов С.С. Основы порошковой металлургии. -М.: Металлургия. -1978. -с.184.
80. Ребиндер П.А., Щукин Е.Д., Марголис И.Я. ДАН СССР. -1964. -т.154. -с.695-698.

81. Rumpf H. Ing. Technik. -1958. -v.30. -p.144.
82. Старцев А.Н., Шкуропат С.А., Зайковский В.И. и др. Кинетика и катализ. -1988. -т.39. -в.2. -с.398.
83. Семиколонов В.А. Успехи химии. -1992. -т.61. -в.2. -с.320.
84. Симонов П.А., Лихолобов В.А. и др. Изв. АН СССР, сер.хим. -1989. N9. -с.1952; -1990. N7. -с.1478.
85. Симонов П.А., Семиколонов В.А., Лихолобов В.А. и др. -ibid. -1988. N12. -с.2719.
86. Ryndin Yu.A., Alekseev O.S., Simonov P.A., Likholobov V.B. J.Molec.Cat. -1981. -v.55. -p.109.

ГЛАВА 5. УГЛЕРОД НА ТВЕРДЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Многие процессы каталитической переработки углеводородов (крекинг, реформинг, паровая конверсия, алкилирование и т.д.) сопровождаются образованием углеродсодержащих осадков (кокса), блокирующих активную поверхность и являющихся одной из основных причин дезактивации катализаторов¹⁻¹⁰. В большинстве случаев такие катализаторы подвергаются регенерации, но если регенерация по экономическим или техническим причинам нерациональна, в принципе могут быть использованы как адсорбенты или носители катализаторов (непосредственно или после дополнительной обработки). Однако, каталитическое зауглероживание все чаще проводится специально для получения углерод-минеральных адсорбентов и носителей, сочетающих свойства углеродной поверхности с морфологией и прочностью минеральной матрицы¹¹⁻¹⁶.

Зауглероживание может сопровождаться как полной, так и частичной экранировкой поверхности катализатора с сохранением морфологии или полным преобразованием, например, до морфологии клубка волокон¹⁷. В этих случаях образуются углерод-минеральные композиции (УМК) с поверхностью, представленной углеродным или углеродными и минеральными компонентами. Кроме того, интерес представляет и обратная задача, когда введение катализатора в ПУМ с уже сформированной текстурой позволяет существенно модифицировать исходную морфологию, а после удаления катализатора получать ПУМ с новыми заданными свойствами.

Далее будем использовать термины «кокс» или «каталитический углерод» в собирательном смысле, как охватывающие многообразие конденсированных углеродсодержащих продуктов гетерогенных каталитических процессов, не удаляющихся и накапливающихся в обычных условиях в пористом пространстве катализатора^{1,6-9}.

Известны две предельных разновидности каталитического углерода:

а) образующийся на поверхности катализаторов кислотно-основного типа в виде углеродсодержащих остатков переменного состава с относительно большим содержанием водорода и других гетероатомов и разупорядоченной структурой;

б) образующийся на металлических катализаторах Fe, Ni, Co и др. и их сплавах в виде довольно чистого углерода с турбостратной структурой.

Рассмотрим механизма образования и особенности строения этих типичных видов каталитического углерода (КК).

5.1. Образование кокса на оксидных катализаторах

Кокс на катализаторах, имеющих льюисовские или бренстедовские кислотные центры, является обычным побочным продуктом переработки многих углеродсодержащих соединений. Типичные катализаторы такого типа: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, алюмомагниевого и алюмосиликатные шпинели, цеолиты и др.^{1,18-21}. Образование кокса в этих случаях описывают последовательной (консекutiveй) схемой, включающей ряды химических превращений, аналогичные проходящим при некаталитическом пиролизе твердых, жидких и газообразных углеводородов^{1,15,16,20}. В связи с этим процитируем Буянова¹: «анализ промежуточных продуктов уплотнения при каталитическом коксообразовании лишь подтверждает общий глобальный ход процесса, и различия между каталитическим и некаталитическим коксообразованием могут состоять лишь в тонкой структуре спектра реакций, совокупность которых приводит к образованию кокса». В конечном итоге эти реакции также сопровождаются процессами деструкции и рекомбинации с тенденцией перехода от sp и sp^3 гибридизации преимущественно к sp^2 гибридизации, но из-за высокой интенсивности превращений и пространственно-временных ограничений осаждается смесь продуктов конденсации.

Так, по данным^{8,22} кокс, образующийся при крекинге алканов, алкенов, аренов и ряда гетероциклических соединений при 773 К преимущественно состоит из полиароматики, содержащей всего 3-4 цикла (антрацен, кризен, пирен, аценафтен и акридин), причем действие катализатора в основном сводится к стабилизации карбоний-ионов на их поверхности. По²³ основным предшественником кокса при гидрокрекинге фракций не-

фти при $T > 600$ К являются асфальтены. В²³⁾, как и в^{24,25)}, отмечается возможность образования мезофазы, но из-за высокой скорости карбонизации кокс содержит лишь малые анизотропные области с заторможенным развитием мезофазы²³⁾, (по²⁵⁾ размер включений мезофазы обратно пропорционален скорости карбонизации, а рост ограничен по²³⁾ геометрическими характеристиками катализатора). Тем не менее, возможность образования мезофазы представляется обстоятельством весьма существенным (см. раздел 3.1.1), влияющим на структуру и реакционную способность кокса.

Скорость образования кокса по консеквативным механизмам убывает в последовательности: асфальтены > смолы > ароматика > алифатика и, по крайней мере, на начальной стадии, пропорциональна силе и числу поверхностных кислотных центров²³⁾. Соответственно, скорость коксования убывает и при снижении кислотности, например, в ряду $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3 > \alpha\text{Al}_2\text{O}_3 >$ углеродный носитель²⁴⁾ или, при замене $\text{CoMe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ на $\text{Na}_2\text{MoO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ при гидрокрекинге тяжелых фракций нефти^{26,27)}. Катализаторы основного типа (CaO , MgO и др.), промотирующие газофикацию, снижают коксообразование, особенно в присутствии паров H_2O или H_2 ⁵⁾. Более детальный анализ различных конкретных ситуаций выходит за рамки данной работы и проведен, например, в^{1-4,18)}.

5.1.1 Локализация и структура кокса в зерне катализатора, общий анализ

Распределению кокса в зернах катализатора в связи с проблемой дезактивации посвящена обширная литература, см., например, ^{1-4,19-21,29-36)}. Профиль распределения кокса по радиусу зерна (макротекстура коксовых отложений) в общем случае определяется условиями массопередачи при проведении соответствующих реакций^{20,35)}. В кинетической области кокс равномерно распределяется по радиусу зерна, в диффузионной его содержание убывает от периферии к центру зерна. Использование обычного соотношения Тиле^{17-20,35)} в данном случае осложняется изменениями активности из-за отравления центров коксообразования. В результате по^{20,35)} глубина распространения коксовых отложений определяется соотношением между

скоростями отравления активных центров и образования на них кокса.

В том же порядке - от периферии к центру - перемещается при выжигании кокса освобождаемая от него зона^{2,8,30,34)}. Соответственно, изменение режимов коксования и регенерации (выжигания) позволяет получать разные профили распределения кокса: равномерное, только в центральной части («яичный желток»), в виде кольцевого слоя у периферии («корочка») или в виде кольцевого слоя на некотором удалении от периферии («яичный белок»), в бидисперсных структурах в принципе можно получить уже 16 разных типов распределения по радиусу зерна, агрегатов и т.д.

Представления о микро- и мезо- распределении кокса более противоречивы. Достаточно широко распространено мнение о преимущественном осаждении кокса «в устьях пор», которое сопровождается их закупоркой (блокировкой)^{3,30,35)}. Это мнение основано на модели «бутылкообразных» пор и часто наблюдаемом значительном снижении удельной поверхности катализаторов при коксовании. Так, по²²⁾ при крекинге *n*-бутана и фенантрена удельная поверхность катализатора снижалась на 22 и 33% при отложении, соответственно 22 и 33% масс. кокса. Дополнительная аргументация в пользу блокировки может основываться и на часто наблюдаемом преимущественном отложении кокса в зоне вблизи внешней поверхности с логическим переносом наблюдаемого макроскопического эффекта на микроуровень: если диффузия лимитирует на уровне зерна, то она может лимитировать и на уровне единичной «бутылкообразной» поры. Однако, с современной точки зрения если пористое пространство и моделировать полостями-бутылками с узкими горлами, то не следует забывать, что это многогорлые «бутылки» с выходами разных размеров.

Поэтому для более однозначного установления эффекта блокировки, существенного для понимания механизмов осаждения и распределения кокса, необходим более детальный анализ текстурных изменений в ходе коксования.

Проведем такой анализ для показанных на рис. 43 примеров возможной локализации кокса в пористом пространстве катализатора³⁷⁾. В ситуации **а** кокс распределен в виде пленки, полностью (a_1) или частично (a_2) покрывающей поверхность носи-

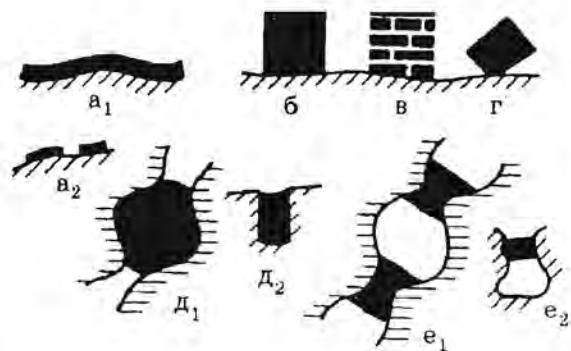


Рис. 43. Характерные типы распределения кокса на поверхности и в объеме пористой матрицы по^{37,38)} «а»-«д» без блокировки, «е₁» и «е₂» - с минимальной экранировкой поверхности исходной матрицы.

теля. В ситуации (б, в, г) кокс сосредоточен в виде непористых (б и г) или пористых (в) частиц или кластеров, экранирующих (б и в) или практически не экранирующих (г) поверхность катализатора. Ситуации (д и е) соответствуют объемному заполнению части пористого пространства без блокировки (д₁ и д₂) или с блокировкой (е) незаполненных пор катализатора. Рассмотрим возможности выявления таких ситуаций, основываясь на анализе, проведенном в^{37,38)}.

Изменения удельной поверхности. Доступная поверхность закоксованного катализатора A_k равна сумме вкладов доступной поверхности кокса A_c и свободной от кокса поверхности катализатора $A_0 f$, где f - доля исходной поверхности A_0 , которая осталась доступной:

$$A_k = A_c X + A_0 f(1-X), \quad (99)$$

X - содержание кокса (г/г закоксованного катализатора). В частом случае полного покрытия или полной блокировки исходной поверхности катализатора $f=0$ уравнение (99) может быть переписано в виде:

$$A_k = A_c X = A_c Y/(1+Y), \quad (100)$$

где $Y = X/(1-X)$ - содержание кокса, отнесенное к массе неза-

коксанного катализатора. В этом случае доступная поверхность определяется значением доступной поверхности кокса и его удельным содержанием.

Относительные изменения суммарной доступной удельной поверхности катализатора определены в³⁷⁾ параметром ϕ :

$$\phi = A_k/A_0(1-X) \quad (101)$$

величина которого отражает наблюдаемые изменения доступной поверхности в единице объема: ее увеличение при $\phi > 1$ и снижение при $\phi < 1$.

Для анализа морфологии кокса в^{37,38)} введен параметр λ , равный отношению доступной поверхности кокса к его недоступной поверхности, определяемый уравнением

$$\lambda = A_c X/[A_0(1-X)(1-f)] \quad (102)$$

Для показанной на рис. 43 типовой ситуации a_1 при малой локальной кривизне поверхности катализатора R_k и малой толщине t пленки кокса $\lambda \sim 1$ при $t < R_k$. Ситуация a_2 , как и ситуации б, в, г, относится к классу «выпуклые частицы на достаточно плоской поверхности», $\lambda > 1$, а в ситуациях д, е (класс «частицы в порах») $\lambda < 1.0$.

Морфология кокса при неполном покрытии поверхности катализатора (при $\Gamma > 0$). В этом случае на поверхности образуется мозаика из участков, покрытых и не покрытых коксом. Кокс может располагаться в виде «выпуклых частиц на поверхности» или «частиц в порах».

В³⁸⁾ из общего анализа доступности поверхности для полидисперсной системы частиц получено соотношение

$$\lambda = [A_c/A_c^0]/[1-A_c/A_c^0], \quad (103)$$

где A_c - доступная, а A_c^0 - полная удельная поверхность кокса (включающая экранированную катализатором).

Далее получены уравнения для расчета среднестатистической толщины пленки кокса t и числа N частиц кокса в единице массы исходного катализатора (для монодисперсных частиц одинаковой формы):

$$t = (1+\lambda)/A_c^0 \rho_c \quad (104)$$

$$N = Y/\kappa_v b^3 \rho_c, \quad (105)$$

где ρ_c - плотность кокса, $\kappa_v b^3$ - объем одной его частицы (b - размер, κ_v - коэффициент формы). Степень покрытия поверхности катализатора коксом определяется уравнением:

$$(1 - f) = A_c^0 Y / A_o (1 + \lambda), \quad (106)$$

а параметр ϕ связан с λ соотношением

$$\phi = \lambda + f(1 - \lambda) = A_c^0 Y / A_o (1 - \lambda) / (1 + \lambda). \quad (107)$$

Для иллюстрации на рис. 44 приведен вид функций $\lambda(Y)$, $f(Y)$ и $\phi(Y)$ для простейшей модельной ситуации - образования кокса в виде стержневидных частиц радиуса R и высотой h , расположенных на поверхности или полностью заполняющих поры соответствующей формы.

Графики 1а и 1б соответствуют модели роста частиц при постоянстве их числа ($N = \text{Const}$), формы и относительных размеров ($h/R = \text{Const}$, и, соответственно, $\lambda = \text{Const}$). В этом случае в системе «частицы на поверхности» (ситуация 1а, $\lambda > 1.0$) увеличение содержания кокса Y сопровождается снижением $f(Y)$ и ростом $\phi(Y)$. В системе «частицы в порах» (ситуация 1б, $\lambda < 1.0$) происходит более интенсивное снижение $f(Y)$ и уменьшение параметра $\phi(Y)$.

Графики 2а и 2б соответствуют модели роста числа частиц N при неизменных размерах ($h/R = \text{Const}$, $R = \text{Const}$, $\lambda = \text{Const}$). В этом случае значения параметров $f(Y)$ и $\phi(Y)$ прямо пропорциональны Y , в системе «частицы на поверхности» происходит рост $\phi(Y)$ и снижение $f(Y)$, в системе «частицы в порах» с ростом Y снижаются как значения $f(Y)$, так и $\phi(Y)$. Графики 3а и 3б соответствуют модели роста размера h при $h = \text{Const}$ и $N = \text{Const}$, графики 4а и 4б - роста размера R при $h = \text{Const}$ и $N = \text{Const}$. Видно, что все рассмотренные модельные ситуации приводят к достаточно индивидуализированному, четко различающемуся виду комплекса функций $f(Y)$, $\phi(Y)$ и $\lambda(Y)$. Эти качественные особенности сохраняются и при другой морфологии частиц кокса³⁸. Поэтому использование уравнений (104-107) существенно ужесточает выбор моделей, описывающих распределение кокса в пористом пространстве катализатора, определяя связь между параметрами.

Среди приведенных моделей ситуация 4б может казаться слишком искусственной. Ее более реальный аналог - ситуация, когда кокс осаждается у мест контактов частиц катализатора с глобулярной текстурой (рис. 45) и при числе частиц $N = \text{Const}$ с ростом Y происходит увеличение параметра λ . Соответствующие зависимости могут быть рассчитаны достаточно строго для модельных катализаторов, построенных из монодисперсных сфе-

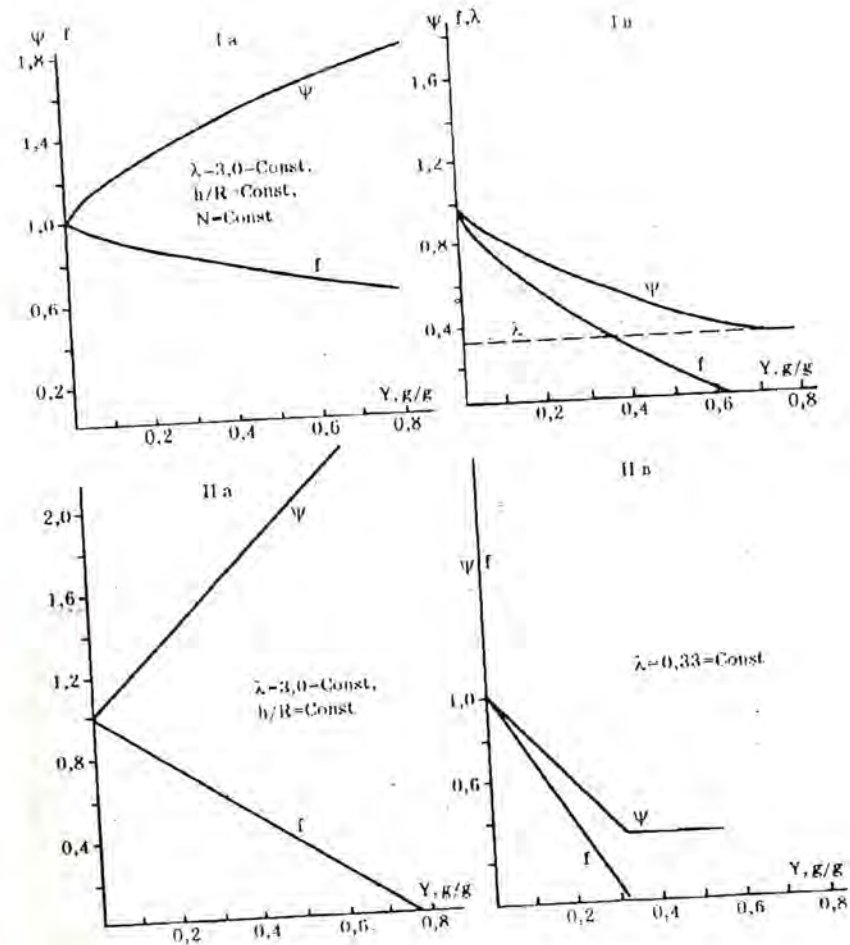


Рис. 44 (I, II), см. (III, IV).

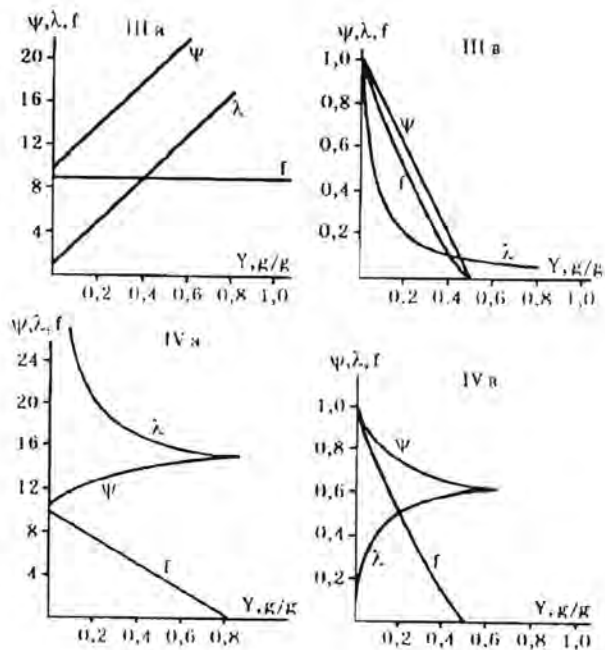


Рис. 44. (III, IV). Изменения расчетных значений параметров $f(Y)$, $\lambda(Y)$ и $\psi(Y)$ в зависимости от содержания Y для различных типовых ситуаций в моделях «д»-«частицы на поверхности» и «в»-«частицы в порах».

рических глобул радиуса R_0 с величиной среднего координационного числа их упаковки \bar{n} , определяемой уравнением (28), см. раздел 2.1.

На рис. 45 приведены результаты расчетов³⁸⁾ для некоторых ситуаций с осаждением кокса в местах контактов сферических глобул при $\bar{n} = 6.0$. Доступная поверхность частиц модификатора A_c образована вращением соответствующего профиля (рис. 45 А, В, С) вокруг оси, соединяющей центры соприкасающихся глобул катализатора. В результате в модели А поверхность кокса ограничена вогнутым мениском с постоянной кривизной поверхности, который имеет форму нодоида и соответствует распределению кокса как жидкой фазы, смачивающей поверхность катализатора, расчеты проведены с использованием табличных

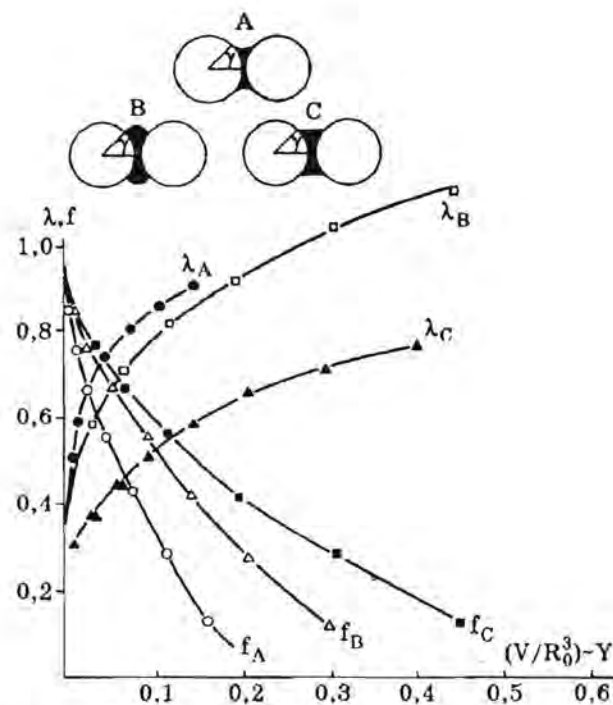


Рис. 45 Изменения расчетных значений параметров λ и f в зависимости от содержания кокса, выраженного в виде параметра (V/R_0^3) , (величина которого пропорциональна Y), при осаждении кокса в местах контактов сферических частиц радиуса R_0 по моделям А, В, С.

данных^{39,40)} для условий полного смачивания. В модели В доступная поверхность кокса ограничена цилиндрическим мениском, а в модели С - выпуклым мениском тороидальной формы (имитация условий плохого смачивания). В расчетах использована дополнительная переменная (см. рис. 44с) - угол γ между линией, соединяющей границу «мениска» кокса с центром глобулы и линией, соединяющей центры соседних глобул (γ - не угол смачивания). При этом для всех трех моделей

$$f = 1 - (\bar{n}/2)(1 - \cos \gamma) \quad (108)$$

Другая вспомогательная переменная - соотношение между

объемом $2V$ одной частицы кокса и объемом глобулы катализатора, выражаясь в виде параметра (V/R_0^3) , величина которого связана с содержанием кокса Y уравнением:

$$Y = (3/8\pi) (V/R_0^3) \bar{n} (\rho_c/\rho_0) \quad (109)$$

Степень заполнения объема пор катализатора коксом определяется как $U = Y/\rho_0 V_0$, где ρ_0 - плотность, V_0 - суммарный объем пор катализатора. Расчеты приведены для области значений U до момента соприкосновения частиц кокса, «растущих» в соседних зонах контактов глобул. Для всех трех моделей получены качественно подобные зависимости $\lambda(Y)$, $f(Y)$ и $\phi(Y)$ (как и для приведенных на рис. 44d), но количественные зависимости определяются конкретными значениями коэффициентов формы частиц кокса и их изменениями с ростом заполнения. При $(V/R_0^3) = \text{Const}$ в соответствии с морфологией частиц кокса $f_A > f_C > f_B$, а $\lambda_A > \lambda_B > \lambda_C$.

Морфология кокса после полного покрытия коксом (область $f = 0$). В этой области при равномерном распределении кокса в виде пленки толщиной t изменения поверхности могут описываться уравнениями (87-91), см. раздел 4.2.1. рис. 37. При этом, в зависимости от пористости исходного катализатора, возможно как увеличение, так и снижение суммарной доступной поверхности, лишь при больших значениях U доступная поверхность снижается во всех случаях.

Для анализа изменений суммарного объема пор (или их отдельных разновидностей) вне зависимости от типа распределения кокса, а также расчета пикнометрической и кажущейся плотности, выявления возможных эффектов блокировки незаполненных пор и т.д. можно использовать уравнения (92-95), см. раздел 4.2.1.

Используем эти общие положения для анализа экспериментальных результатов исследования распределения кокса.

5.1.2. Экспериментальные исследования распределения кокса на оксидных катализаторах.

Подробные экспериментальные исследования структуры, текстуры и локализации кокса проведены, например, в^{14,41-47}. В⁴² исследован промышленный алюмосиликатный катализатор

крекинга в виде микросфер размером 50-60 мкм с содержанием кокса $Y = 0.064$ г/г исх.. Начальные значения удельной поверхности и объема пор исходного катализатора составляли, соответственно, $A_0 = 140$ м²/г и $V_0 = 0.42$ см³/г, снижение объема пор при коксовании соответствовало рассчитанному по уравнению (92) при плотности кокса $\rho_c = 1,6$ г/см³ (значение ρ_c определено независимо по гелию после растворения минеральной части катализатора в КОН и тщательной отмывки). Рентгеноструктурный анализ выделенного кокса показал, что он наполовину состоит из частиц с турбоэстратной структурой (средние значения межслоевого расстояния $d_{002} = 0.347$ нм, размеры $L_c = 1.7$ нм и $L_a = 1.0-1.2$ нм). Остальная часть образована более дезорганизованной полиароматикой с внедренными алифатическими или ациклическими группами, эта часть выгорает первой при окислительной регенерации катализатора, и характеризуется атомным соотношением Н/С-2.0 (расчет по составу продуктов окисления, суммарная величина Н/С для всего кокса существенно ниже).

Средний эффективный размер пор исследованного в⁴²) катализатора, равный 9 нм, не изменялся при коксовании, как не смещалось и распределение пор по размерам, коксование сопровождалось лишь пропорциональным снижением дифференциальных объемов всех пор. Эти результаты указывают на отсутствие какой-либо блокировки незаполненных коксом пор и соответствуют схеме, при которой коксование приводит к полному заполнению некоторых пор, а в остальной части пористого пространства заполняются лишь места контактов первичных частиц (что объясняет непропорциональность снижения значения A и V).

Дополнительно в⁴²) проведен анализ результатов работы⁴³), в которой утверждался факт существенной блокировки пор в катализаторе с исходными характеристиками: $A_0 = 61$ м²/г, $V_0 = 0.147$ см³/г, при величине среднего радиуса пор 1,85 нм. При осаждении 2.2% масс. кокса объем пор снизился на 22%. Аргументируя ожидаемой величиной плотности кокса $\rho_c = 2.1$ г/см³, авторы⁴³) и приходят к выводу о наличии блокировки незаполненных пор. При использовании полученного в⁴²) значения $\rho_c = 1.6$ г/см³ расчетное снижение объема пор должно составлять 10%. В этом случае авторы⁴²) не исключают возмож-

ность блокировки, объясняя ее малым размером пор и губчатой структурой использованного в ⁴³⁾ катализатора. Следует, однако, заметить, что экспериментально измеренное снижение объема на 22% в данном случае можно объяснить и без привлечения допущения о блокировке при использовании величины $\rho_c = 0.7 \text{ г/см}^3$. Эта величина вполне реальна, учитывая малый размер пор и высокое отношение Н/С в рассматриваемом случае.

^{В⁴¹⁾} также приведены результаты исследования структуры кокса, полученного после растворения минерального компонента ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) закоксованного катализатора риформинга. На основе данных электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что часть кокса имеет упорядоченную турбоструктуру с характеристиками $L_c = 4.5 \text{ нм}$ и $L_a = 2.0 \text{ нм}$, а часть аморфизована. В целом кокс размещен в пористом пространстве катализатора неравномерно: сосуществуют участки с повышенным и пониженным его содержанием. Основываясь на неравномерном распределении, а также зависимости удельной поверхности A от содержания кокса (сначала - резкое снижение A , затем - область очень малых изменений A), авторы ⁴¹⁾ также предполагают блокировку незаполненных полостей.

Однако, приведенная ^{в⁴¹⁾} зависимость объема пор V от содержания кокса линейна, что соответствует уравнению (92). Исходный катализатор имеет объем пор $V_0 = 0.63 \text{ см}^3/\text{г}$, закоксованный на 30% - $0.38 \text{ см}^3/\text{г}$. Из текста работы не ясно, отнесена эта величина к массе исходного или закоксованного образца. Приведем оценки, полагая, что содержание кокса и объем пор отнесены к массе закоксованного образца. При $X = 0.30 \text{ г/см}^3$ и $V_x = 0.38 \text{ см}^3/\text{г}$ величина $\rho_c = X/(V_0(1-X)-V_x) = 4.92 \text{ г/см}^3$. Это значение явно неправдоподобно и может соответствовать, например, ситуации, когда значительная часть кокса осаждается на внешней поверхности, не влияя на измеряемый объем пор, и, во всяком случае, не дает каких-либо оснований предполагать блокировку пор. Допуская, что все величины отнесены к массе исходного образца, т.е. при $Y = 0.30 \text{ г/см}^3$ и $V_y = 0.38 \text{ см}^3/\text{г}$, получим $\rho_c = Y/(V_0 - V_y) = 1.2 \text{ г/см}^3$. Это значение ρ_c представляется вполне допустимым и при отсутствии блокировки.

^{В⁴⁷⁾} на основе обширных адсорбционных и ртутно-порометрических исследований закоксованных промышленных катализаторов гидроочистки также делается вывод о блокировке зна-

чительного объема пор. Предложены модели пористой структуры в виде системы крупных сфероидальных полостей разного размера, взаимосвязанных очень узкими горлами, иллюстрирующие наблюдаемое, по мнению авторов, возрастание блокированного объема V_B с ростом содержания кокса Y . Однако, элементарный анализ приведенных в этой работе данных указывает на отсутствие блокировки (или, во всяком случае, отсутствия роста блокированного объема V_B). Рассмотрим эти данные.

Коксование ^{в⁴⁷⁾} проводилось в модельной реакции разложения стирола в токе гелия при 698 К. Катализатор (состав не указан) имел бипористую текстуру. Объем макропор с эффективными радиусами более 50 нм для исходного катализатора равен $0.277 \text{ см}^3/\text{г}$, а после коксования ($Y = 0.018 \pm 0.034 \text{ г/г}$) равен ($V_y = 0.054 \pm 0.002 \text{ см}^3/\text{г}$). Для всех образцов с содержанием кокса $Y < 0.175 \text{ г/г}$ получены значения $V_y = 0.253 \pm 0.005 \text{ см}^3/\text{г}$ без какой либо явной зависимости от Y . Следовательно, отложение кокса в объеме макропор происходит лишь на начальном этапе коксования, далее этот объем остается практически постоянным.

Суммарный объем пор ($s \geq 1.5 \text{ нм}$ - данные ртутной порометрии) для исходного катализатора составлял $V_0 = 0.787 \text{ см}^3/\text{г}$, а с ростом Y снижался, причем изменения объема и распределения мезопор, измеренные по адсорбции азота (расчет по десорбционным ветвям изотерм) и по вдавливанию ртути, удовлетворительно согласуются. Введение кокса мало влияло на диапазон распределения мезопор, в обоих случаях снижался лишь максимум их распределения при приблизительно пропорциональном снижении объема всех пор и некотором смещении в сторону пор с меньшими радиусами. Выводы о блокировке основаны на отмеченном пропорциональном снижении объема всех пор, а также результатах анализа кривых удаления ртути, которые, как отмечают сами авторы, в настоящее время не имеют надежно обоснованной интерпретации.

Таким образом, основные изменения происходят в области мезопор. Результаты, полученные для этого диапазона адсорбционным методом, представлены в таблице 29.

В таблице 29 содержание кокса Y , удельная поверхность катализатора A_x , объем мезопор V_{xz} и средний диаметр пор - данные ⁴⁷⁾, содержание кокса X пересчитано по значениям Y , далее

Таблица 29. Экспериментальные данные⁴⁷⁾ и некоторые результаты их анализа

Содержание кокса, г/г		Уд. поверх. Λ_c , м ² /г	Объем мезопор, см ³ /г		(V_{xz}/V_{xp})	Средний диам. пор. $\mu\text{м}$	$\tau = \frac{\Lambda_c}{\Lambda_c(1-x)}$
У	X		V_{xz}	V_{xp}			
0.0	0.0	283	0.523	0.523	1.000	5.6	0.907
0.018	0.0176	254	0.515	0.500	1.030	5.4	0.913
0.025	0.0244	249	0.509	0.491	1.037	5.4	0.902
0.034	0.0329	236	0.479	0.479	1.000	5.4	0.862
0.058	0.0548	218	0.425	0.450	0.944	5.4	0.816
0.092	0.0842	199	0.413	0.412	1.002	5.4	0.768
0.10	0.0909	218	0.420	0.402	1.045	5.4	0.807
0.175	0.149	169	0.329	0.325	1.012	-	0.702

из линейного графика зависимости V_x от X определена средняя плотность кокса $\rho_c = 1.25 \text{ г/см}^3$. Подстановка этого значения ρ_c в уравнение (95) позволило определить «расчетный» объем мезопор V_{xp} . Из показанных в таблице значений соотношения V_{xz}/V_{xp} видно, что их различия не превышают $\pm 5\%$.

Постоянство значений ρ_c указывает на отсутствие блокировки, или, по крайней мере, ее независимость от содержания кокса. Величина $\rho_c = 1.25 \text{ г/см}^3$ может вполне соответствовать «истинной» плотности кокса, который из-за низкой температуры осаждения должен содержать заметное количество промежуточных продуктов конверсии стирола. Более детальные исследования кокса в этой работе не проводились.

Можно допустить, что величина $\rho_c = 1.25 \text{ г/см}^3$ соответствует «кажущейся плотности», и принимая, например, величину истинной плотности $\rho'_c = 1.75 \text{ г/см}^3$, оценить «пористость» такого кокса из $\epsilon = 1 - \rho_c/\rho'_c = 0.28$. Далее, допуская, что этот кокс состоит из частиц размером $D-1 \text{ нм}$, можно оценить средний размер «пор» между частицами кокса $d = 0.6D\epsilon/(1-\epsilon)$. В данном случае величина $d \sim 0.23 \text{ нм}$, т.е. эти поры недоступны для адсорбционных измерений. Однако, такие оценки, не подкрепленные дополнительными экспериментальными доказательствами, малопродуктивны, более надежно полагать, что полученная в данном случае величина $\rho_c = 1.25 \text{ г/см}^3$ соответствует эффективной плотности кокса, образуемого в данных конкретных условиях. Объяснение эффекта пропорционального снижения объ-

ема пор, исключающее необходимость допущения о блокировке, будет рассмотрено далее в данном разделе.

В работах^{12,44-46)} проведено комплексное исследование кокса, полученного из дивинила при 773-973 К на гранулах Al_2O_3 различных модификаций и алюмосиликате. Наиболее подробно исследован кокс, осажденный на гранулах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером 0.6-1.2 мкм с разнороднопористой структурой, образованной порами размером до 10 нм между первичными частицами, 10-25 нм - между плотно упакованными и более 25 нм - рыхло упакованными вторичными агрегатами. Исходная удельная поверхность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $A_0 = 135 \text{ м}^2/\text{г}$, объем мезопор $0.45 \text{ см}^3/\text{г}$, микропоры отсутствовали⁴⁴⁾.

На основе результатов адсорбционных, рентгеноструктурных (РС), ЭПР и ЭМ методов показано, что при $U \leq 0.07 \text{ г/г}$ кокс осаждался в виде отдельных частиц размером 3-5 нм, а далее - в виде агрегатов размером до 15-17 нм, располагающихся преимущественно в зонах вблизи поверхности вторичных агрегатов и внешней поверхности гранул.

Распределение кокса в пористом пространстве катализатора анализировалось по разнице дифференциальных объемов пор в исходном и закоксованных образцах, вычисляемых из десорбционных и адсорбционных ветвей петли капиллярно-конденсационного гистерезиса. Такой анализ показал, что осаждение кокса в указанных выше условиях определяется диффузионными факторами. Сначала снижается объем крупных полостей, связанных с внешней поверхностью наиболее широкими горлами (т.е. происходит осаждение на поверхности вторичных агрегатов). После блокировки активных центров процесс коксования перемещается в полости с наиболее широкими горлами в объеме агрегатов. Коксование полостей с узкими горлами происходит менее интенсивно. Более того, с ростом суммарного содержания кокса U наблюдается возрастающее увеличение объема полостей с горлами размером 3-5 нм (анализ из десорбционной ветви изотермы), хотя расчеты из адсорбционной ветви петли гистерезиса указывают на некоторое снижение объема полостей таких размеров. Это кажущееся противоречие объяснено образованием сетки из частиц кокса (размером 3-5 нм), снижающей эффективный размер соответствующих горл.

Плотность кокса ρ_c в⁴⁴⁾ рассчитывали по результатам измерения плотности закоксованных (ρ) и исходного (ρ_0) образцов по He. Расчет проводили по уравнению

$$\rho^{-1} = (1-x)\rho_0^{-1} + x\rho_c^{-1} \quad (110)$$

или

$$(1+y)\rho^{-1} = \rho_0^{-1} + y\rho_c^{-1} \quad (111)$$

Во всей исследованной области заполнений (до $X = 0.37$ г/г обр., что соответствует степени заполнения объема мезопор $U_{me} = 0.74$) величина ρ_c оказалась практически постоянной, равной 1.76 ± 0.05 г/см³. Постоянство плотности кокса прямо указывает на отсутствие блокировки незаполненных областей. В то же время расчеты плотности ρ_c по отношению приращений кокса ΔX к изменениям объема мезопор ΔV_{me} дали существенно меньшие значения ($0.7-1.5$ г/см³), что соответствует осаждению части кокса вне доступного для адсорбционных измерений объема мезопор. Снижение удельной поверхности катализатора отмечено лишь при содержании кокса $X \geq 0.07$ г/г ($U_{me} \geq 0.1$), при меньших заполнениях поверхность увеличивалась (на 9% при $X = 0.006$ г/г) или практически не менялась. Эти эффекты объяснены конкуренцией процессов роста доступной поверхности при осаждении дисперсных частиц кокса и ее снижении из-за экранировки поверхности катализатора.

Изменение расхода дивинила в 6 раз практически не влияло на распределение кокса, определяемое в этих условиях исключительно структурно-геометрическими и внутридиффузионными факторами (все опыты при 923 К). В то же время варьирование температуры коксования в диапазоне 773-973 К приводит к росту значений ρ_c до 1.94 г/см³ и способствует осаждению кокса в наиболее крупных порах (эксперименты на катализаторе с бидисперсной текстурой, $A_0 = 269$ м²/г, размер агрегатов ~20.0 нм). При 873 К и общем содержании кокса $Y = 0.18-0.22$ г/г в макропорах дисперсного катализатора с размерами более 10 мкм локализуется 25-30% кокса, в порах на поверхности агрегатов с размерами 20-200 нм - 15-20% кокса и в объеме агрегатов (поры с размерами до 20 нм) - 45-50% кокса⁴⁴⁾.

Адсорбционные, структурные и текстурные свойства кокса, осажденного по той же методике на различные модификации Al_2O_3 , рассмотрены в⁴⁵⁾, здесь закоксованные катализаторы до-

полнительно активировались парами воды или CO_2 в токе аргона при 1023 К.

Коксование макропористой $\alpha-Al_2O_3$ ($A_0 = 8.8$ м²/г, $X = 0.167$ г/г) привело к малым изменениям удельной поверхности ($A_k = 8.6$ м²/г), но последующая активация увеличила доступную поверхность до 48 м²/г (степень активации $\gamma = 0.21$, расчетная величина параметра ϕ , характеризующего рост поверхности при активации, равна 6.55). Измерения поверхности углеродной составляющей по адсорбции фенола из водных растворов показало, что после коксования доля свободной поверхности $f = 0.18$, а после активации $f = 0.53$. Эти изменения соответствуют переходу от ситуации, близкой ситуации **a**₁ на рис.43 (после коксования) до ситуации типа «в» на том же рисунке (после активации). По результатам рентгенофазового анализа, в этом случае образуется углеродный осадок с довольно упорядоченной структурой (до и после активации $d_{002} = 0.343$ нм, а L_a снижается от 2.5 до 2.0 нм, коэффициент разупорядоченности остается на уровне 0.2).

В случае бипористой $\gamma-Al_2O_3$ ($A_0 = 202$ м²/г) осаждение кокса ($X = 0.25$ г/г) снижает доступную поверхность до 87 м²/г ($f = 0.47$), а активация позволяет получать перспективный углерод-минеральный композиционный материал (УМК), доступная поверхность которого заметно превосходит поверхность исходного оксида (при $\gamma = 0.21$ $A_k = 250$ м²/г). Это обусловлено образованием пористых высокодисперсных углеродных частиц, почти не экранирующих поверхность исходного катализатора (расчетные значения f близки единице). Значения параметра d_{002} при активации в этом случае повышаются от 0.349 до 0.356 нм при снижении L_a от 3 до 2 нм и росте коэффициента разупорядоченности от 0.4 до 0.7. Активация коксов, осажденных на $\chi-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$ и алюмосиликате, также дают УМК с подобным поведением: с резким снижением доступной поверхности после коксования и еще большим ее ростом при активации с получением расчетных значений f , стремящихся к 1.0. Так, для кокса на $\delta-Al_2O_3$ при $A_0 = 90$ м²/г после коксования ($X = 0.177$ г/г) $A_k = 38$ м²/г, и после активации ($\gamma = 0.38$) $A_k = 240$ м²/г, в случае алюмосиликата ($A_0 = 260$ м²/г) после коксования ($X = 0.305$ г/г) и $A_k = 5.9$ м²/г, после активации ($\gamma = 0.51$) $A_k = 316$ м²/г.

Макроскопическое распределение кокса по радиусу зерна в рассмотренных системах исследовано методом микронзонда в⁴⁶⁾. Показано фронтальное распределение кокса в однороднопористых катализаторах, почти равномерно - в катализаторе с разнороднопористой текстурой и «синусоидально-пульсирующее» - в бипористом - с шагом пульсаций порядка размеров агрегатов первичных частиц, что соответствует осаждению кокса на поверхности таких агрегатов.

Важно отметить, что введение углерода по использованной в работах⁴⁴⁻⁴⁶⁾ методике сохраняет, а в ряде случаев и заметно повышает высокую исходную прочность оксидных катализаторов. В результате получаемые УМК по прочности превосходят обычные активные угли.

Удельная поверхность углеродной составляющей A_c (m^2/g углерода) в УМК, полученных в работах⁴⁴⁻⁴⁵⁾, изменялась в диапазоне 200-600 m^2/g , т.е. ниже характерной для активированных углей, синтезированных в оптимальных условиях. Это указывает на возможность дальнейшего улучшения адсорбционных характеристик подобных УМК.

Эти результаты явно свидетельствуют о целесообразности дальнейших более систематических исследований активации подобных УМК. Весьма привлекают ситуации, когда активация углеродной составляющей приводит не только к развитию ее пористости и поверхности, но и одновременно сопровождается достаточно полной дезэкранировкой (деблокировкой) минеральной составляющей (до $f \rightarrow 1.0$). Это позволяет получать УМК с высокоактивной «углеродной» и «минеральной» составляющими. Такие УМК могут быть использованы, например, для одновременной осушки и очистки природного газа и других систем с резким ослаблением конкурентности адсорбции полярных и неполярных компонентов. Регулируемая активация закоксованных катализаторов, не пригодных к дальнейшему использованию по прямому назначению - путь эффективной переработки производственных отходов, еще более привлекательно регулируемое нанесение и активация, проводимые в оптимальных условиях специально для получения УМК с заданными характеристиками.

Примером уже выполненных работ в этом направлении является уже цитированная публикация Виссерса и др.¹⁴⁾, где ок-

сид алюминия покрывался углеродными отложениями с целью получения носителя для сульфидных катализаторов гидрообессеривания и др. Обычный носитель для таких катализаторов - Al_2O_3 взаимодействует с вводимыми далее активными компонентами - NiO , Co_3O_4 и др., частично переводя их в малоактивные формы, а лишённые этого недостатка распространенные углеродные носители имеют низкую механическую прочность и большой объем микропор, нежелательный для катализаторов конверсии тяжелых фракций неочищенной нефти. Поэтому авторы пытались получить композиционный носитель, совмещающий прочность и текстуру Al_2O_3 с инертностью углерода. В качестве исходной матрицы использован оксид из бемита с удельной поверхностью $A_{бэт} = 270 m^2/g$, объемом пор $1.9 cm^3/g$, распределенных в диапазоне 2.5-10 нм (радиусы, расчет по десорбционной ветви изотермы адсорбции азота на основе упрощенной методики).

Коксование проводили при 873-973 К в токе циклогексана или этилена (газ-носитель - очищенный азот), содержание кокса варьировали в диапазоне $X = 0.10-0.35 g/g$ закокс. обр.. Для анализа использовались изотермы адсорбции азота, методы РФЭС и ЯМР, а также исследования кинетики в реакции конверсии тиофена. Степень покрытия поверхности матрицы коксом (параметр (1- η)) оценивали из соотношения измеренных методом РФЭС сигналов I_s для C и $2p$ для Al (измеряли с шагом 0.05 eV).

Часть результатов¹⁴⁾ приведена в таблице 30 (все значения, кроме A_c , отнесены к массе закоксованных образцов). Индексом Ц обозначены образцы, полученные коксованием в циклогексане, индексом Э - в этилене, и Н - которые подвергались дополнительной термообработке в азоте при 1073 К, индексом О - кратковременной активации при той же температуре в парах воды (причем снижение массы кокса отмечено только для обр. Э-20-О, который получен из Э-25Н).

Дополнительно в таблице приведены рассчитанные по уравнению (99) значения удельной поверхности кокса A_c и доля поверхности кокса в общей поверхности $A_c X/A_k$.

В¹⁴⁾ не указано зернение исходного катализатора, отсутствуют первичные изотермы адсорбции, но судя по приведенному диапазону распределения пор, удельной поверхности A_0 и сум-

Таблица 30. Текстуальные характеристики систем C/Al_2O_3 , исследованных в¹⁴⁾ (серия Ц - коксование циклогексаном, серия Э - этиленом).

Образец	X г/г	A_c^k м ² /г	Объем пор, V_x см ³ /г закокс		Параметр 1-f	A_c^r м ² /г	$\frac{A_c X}{A_k} 100\%$
			общий	$r < 1.5$ нм			
Al_2O_3	(исх.)	270	1.9	0.095	-	0.0	-
Ц-11	0.11	304	1.6	0.27	-	-	-
Ц-20	0.20	-	1.4	-	0.14	591	-
Ц-28	0.28	304	1.0	0.31	0.37	648	0.60
Ц-35	0.36	-	1.1	-	-	-	-
Ц-20Н	0.20	264	1.6	0.37	0.34	607	0.46
Ц-27Н	0.27	269	1.1	0.32	0.51	638	0.64
Ц-27-О	0.27	299	1.1	0.31	0.49	735	0.66
Э-10	0.10	-	2.1	-	-	-	-
Э-15	0.15	334	2.0	0.36	0.19	987	0.44
Э-20	0.20	304	2.0	0.46	0.37	840	0.55
Э-25	0.25	-	1.6	-	0.65	-	-
Э-27	0.27	276	1.5	0.33	0.77	854	0.83
Э-20-О	0.20	-	2.0	-	0.68	-	-

марному объему пор (определялся титрованием по влагоемкости), исходная матрица была бипористой (т.е. состояла из агрегатов первичных частиц). Сразу отметим, что суммарный объем пор образцов серии Э несколько превышает исходный, что можно объяснить погрешностями его измерения по влагоемкости (из-за изменений полярности поверхности и т.д.). В то же время увеличение объема пор с $r > 1.5$ нм может быть объяснено рассмотренным выше эффектом образования сетки дисперсных частиц кокса на поверхности агрегатов.

Приведенные в¹⁴⁾ графики дифференциального распределения объема пор по характерным размерам (расчет из десорбционных ветвей петли гистерезиса простейшим методом) с ростом X несколько «опускаются» и смещаются в область пор малых размеров. Попытки связать это смещение с образованием равномерного покрытия на всей поверхности оказались безуспешными. Наблюдаемые изменения скорее свидетельствуют о равномерном снижении пор всех размеров с явной тенденцией к росту доли пор с более узкими горлами, что в целом также со-

гласуется с результатами⁴⁴⁻⁴⁶⁾. Альтернативное объяснение дано в конце данного раздела.

Термообработка не привела к существенным текстурным трансформациям, окисление (активация) сопровождается, как и в⁴⁵⁾, ростом A_c и f , но ввиду малого обгара эти изменения также невелики.

Рассмотренные результаты^{14,41-46)} относятся к диффузионному режиму коксования, приводящему к неравномерному осаждению. В¹¹⁾ и более подробно в⁴⁸⁾ исследовано распределение кокса, осажденного как в кинетическом (при $T < 923$), так и в диффузионном (при $T > 923$ К) режимах на $\gamma-Al_2O_3$ из смеси пропана и бутана в аргоне или в азоте. Использована $\gamma-Al_2O_3$ в виде гранул диаметром 2-3 мм с удельной поверхностью $A_0 = 216$ м²/г, суммарным объемом пор 0.90 см³/г, из которых $V_{01} = 0.60$ см³/г соответствовало порам со средним размером (радиусом) ~3.6 нм (поры внутри агрегатов), а объем $V_{02} = 0.30$ см³/г составляли поры между агрегатами со средним размером 400 нм.

На рис.46 показаны изменения суммарного объема мезопор V_m (поры с эффективными диаметрами 2-100 нм) в зависимости от содержания кокса X. При осаждении в кинетическом режиме V_m линейно снижается с ростом X. Плотность кокса ρ_c , рассчитанная по уравнению (70), равна 2.1 г/см³ и совпадает с рассчитанной из измерений плотности по He (расчет по уравнению (110)).

Это указывает на отсутствие блокировки незаполненных пор и осаждение кокса исключительно в объеме мезопор. Последнее подтверждается результатами РП (ртутной порометрии). Коксование в диффузионном режиме приводит к макроскопически однородному распределению по радиусу зерна, но расчеты по уравнению (70) дают отрицательные значения плотности ρ_c , что можно объяснить преимущественным осаждением кокса на внешней поверхности агрегатов с образованием пор между частицами кокса, которые соизмеримы с порами в агрегатах.

На рис.46 б, в приведены графики распределения объема пор по размерам, рассчитанные из десорбционных ветвей изотерм адсорбции N_2 по обычной модели непересекающихся цилиндрических пор. Видно, что коксование в кинетическом режиме не влияет на диапазон распределения пор, происходит лишь

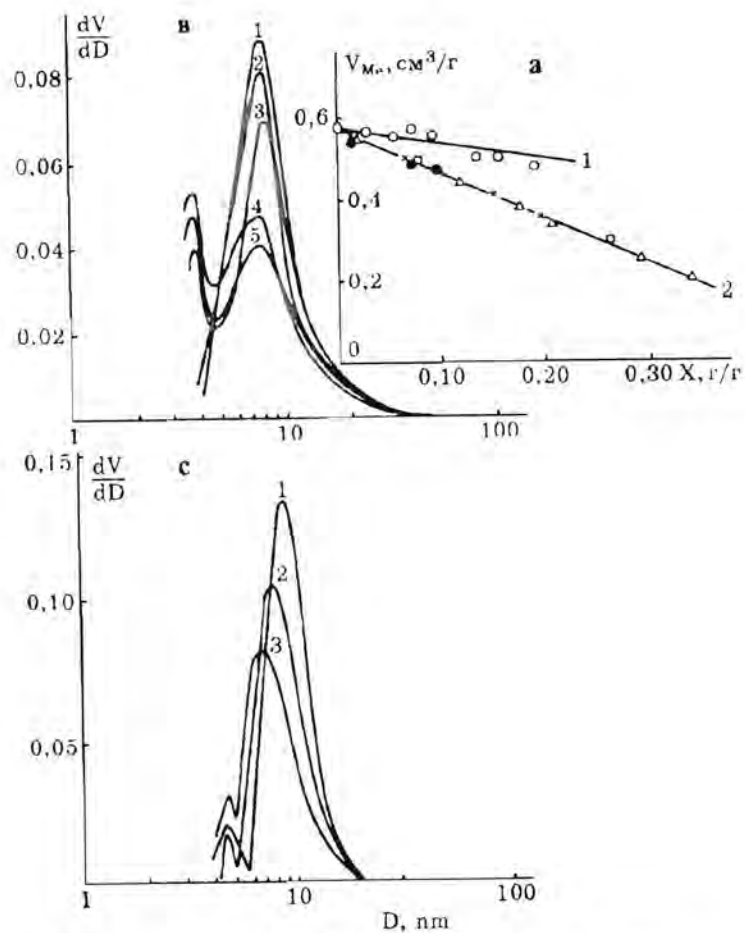


Рис. 46. Изменение суммарного объема мезопор (а. 1 - диффузионный, 2 - кинетический режим осаждения) и их распределения по характерным размерам (б - кинетический, в - диффузионный режим осаждения) в зависимости от содержания кокса X по⁴⁸⁾ (содержание кокса на рис. в: 1 - 0.0 г/г; 2 - 0.09 г/г; 3 - 0.015 г/г; 4 - 0.175 г/г; 5 - 0.208 г/г; на рис. в: 1 - 0.0 г/г; 2 - 0.09 г/г; 3 - 0.184 г/г).

пропорциональное снижение их объема. Учитывая, что расчеты по десорбционной ветви изотермы дают информацию о распределении объема по размерам горл (что обусловлено перколяционными эффектами, см. раздел 1.5), полученный результат можно

объяснить тем, что кокс откладывается у мест контактов первичных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а не в виде статистически равномерной пленки по всей их поверхности. Действительно, размер горл пор определяется размером окружности, вписываемой в «горло» между частицами и поэтому может не зависеть от заполнения только мест контактов (и должен снижаться при равномерном покрытии поверхности первичных частиц).

В свою очередь, на аналогичных графиках для УМС, полученных в диффузионном режиме осаждения (рис. 46с), явно видно смещение распределения объема пор, возрастающее с ростом X . Этот результат, на первый взгляд противоречащий приведенному выше выводу о преимущественном осаждении кокса на внешней поверхности агрегатов, также легко объясняется с помощью перколяционных представлений. Осаждение кокса на поверхности агрегатов снижает доступность их внутреннего пространства, уменьшает «критический» размер горл, определяющий доступность, что и проявляется в смещении распределения объема пор по их эффективным размерам практически без снижения объема мезопор в агрегатах.

Для анализа изменений поверхности использована методика измерения «углеродной составляющей» поверхности по адсорбции J_2 из водных растворов. Для этого сначала были измерены изотермы адсорбции J_2 на образцах с заведомо полностью покрытой углеродом поверхностью (в тех же условиях, но при существенно больших значениях X). Далее эти изотермы использовались в качестве стандарта сравнения для анализа изотерм адсорбции J_2 на образцах с разной степенью покрытия и определения углеродной составляющей поверхности A_c с помощью сравнительного метода (см. раздел 2.2.2). Далее по уравнениям (101-107) рассчитаны значения параметров f , λ и ϕ ; на рис. 47 приведены результаты для образцов, полученных в кинетическом режиме осаждения.

Из рис. 47 следует, что полное покрытие поверхности ($f = 0$) происходит при $X = X_{кр} = 0.15-0.20$ г/г, т.е. при удельном содержании кокса 0.7-0.9 mg/m^2 исх. При этом среднестатистическая толщина пленки t равна 0.35-0.40 нм, т.е. близка расчетному монослойному покрытию. Величина расчетного параметра λ при $X_{кр}$ достигает максимальных значений, близких единице, а далее снижается.

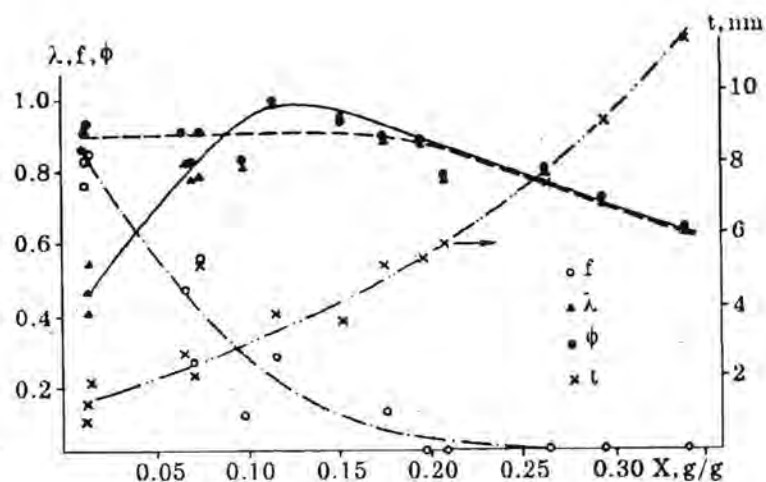


Рис.47. Изменения значений параметров λ , f , ϕ и t в зависимости от содержания кокса X по экспериментальным данным⁴⁸⁾, осаждение в кинетической области.

Рассмотрим особенности распределения кокса сначала для области $X < X_{кр}$, где $f > 0$, а затем - для области $X > X_{кр}$.

Область мозаичного покрытия поверхности ($f > 0$). В этой области поверхность УМС можно представить в виде участков, покрытых и не покрытых коксом. Сопоставление вида функций $f(X)$, $\lambda(X)$ и $\phi(X)$ с показанными на рис.44; 45 позволяет полагать, что в рассматриваемом случае кокс осаждается в местах контактов первичных частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Расчетная величина среднего координационного числа упаковки n частиц в агрегатах в этом случае равна 4.8. На рис.47 сопоставлены графики функций $\lambda(Y)$ и $f(Y)$, рассчитанные из экспериментальных данных⁴⁸⁾ и по уравнениям (108,109) для глобулярных моделей А, В, С (см. рис.45). Видно, что экспериментальные данные в наибольшей степени соответствуют модели А. Коэффициент корреляции функций $\lambda_A(Y)$ равен 0.978, и для функции $f(Y)$ равен 0.968. Учитывая приближенность представления текстуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в рамках модели монодисперсных сферических глобул и неизбежные погрешности определения значений параметров λ и f из эксперимента, в целом получен-

ные результаты можно рассматривать как удовлетворительное подтверждение действительного осаждения модификатора в местах контактов первичных частиц катализатора. Дополнительно это подтверждается результатами независимого анализа распределения объема пор по размерам, а также существенным ростом механической прочности гранул при коксовании.

Область полного покрытия поверхности коксом ($f = 0$). Коксование продолжается (с меньшей скоростью) и после полного покрытия поверхности.

В этой области для анализа наблюдаемых изменений доступной поверхности использование уравнений (89-90), основанных на модели ХРС, некорректно из-за начального заполнения зон контактов первичных частиц. Сопоставление «экспериментальных» значений λ с рассчитанными по уравнению (90) показало удовлетворительное согласие лишь при использовании вместо действительной пористости агрегатов $\epsilon_{01} = 0.56$ величины $\epsilon_{01} = 0.1$.

Для описания изменений параметра $\lambda(X)$ в таких ситуациях в⁴⁹⁾ предложено полуэмпирическое уравнение

$$\lambda = A(U)/A_{кр} = 1 - \{[1 - \epsilon_0(1-U)]/U\} \{ (U - U_{кр}) / (1 - U_{кр}) \} \quad (112)$$

где $A_{кр}$ и $U_{кр}$ - значения удельной поверхности и степени заполнения пор в момент смыкания менисков, растущих в соседних зонах контакта первичной частицы. Это уравнение хорошо описывает изменения доступной поверхности при капиллярной конденсации паров бензола, воды, CCl_4 , Ag , N_2 и др.

В таблице 31 «экспериментальные» значения λ сопоставлены с рассчитанными по уравнению (112), при расчете использованы значения $U_{кр} = 0.12$ и $A_{кр} = 0.93 \text{ м}^2/\text{г}$, соответствующие $X_{кр} = 0.15 \text{ г/г}$.

Видно, что уравнение (112) удовлетворительно описывает экспериментальные результаты.

Удовлетворительная применимость уравнения (112), полученного для ситуаций, связанных с равновесным распределением капиллярно-сконденсированной жидкой фазы в пористой матрице, к системе $\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$, дает некоторое основание на аналогичное поведение кокса при больших его содержаниях с поведением жидкоподобной фазы. Независимые аргументы в пользу такой аналогии - данные^{23-25,42)}, согласно которых кокс прояв-

Таблица 31. Сопоставление значений параметра λ , полученных из экспериментальных данных⁴⁸⁾ и рассчитанных по уравнению (112)

X, г/г	U	$\lambda_{\text{эксп.}}$	$\lambda_{\text{расч.}}$	$\frac{(\lambda_{\text{эксп.}} - \lambda_{\text{расч.}})}{\lambda_{\text{эксп.}}} \times 100\%$
0.197	0.156	0.865	0.8633	+0.35
0.208	0.165	0.772	0.835	-8.16
0.263	0.209	0.785	0.730	+7.00
0.295	0.234	0.696	0.684	+1.72
0.340	0.270	0.630	0.630	0.00

ляет свойства мезофазы, или^{41,42)}, по которым кокс образует крупные кластеры, заполняющие часть пористого пространства.

Вязкотекучее (жидкоподобное) состояние кокса при $T < 923$ К представляется реальным, если скорость образования мобильных низкомолекулярных фрагментов - предшественников кокса - выше скорости их полимеризации в более крупные и малоподвижные соединения. В этом случае действие поверхностных и капиллярных сил приводит к миграции подвижных фрагментов с заполнением сначала участков с максимальной отрицательной кривизной - зон контактов между первичными частицами, а далее - полостей с максимальной кривизной. Более детальные механизмы подобной схемы образования и локализации кокса в кинетическом режиме осаждения требуют дополнительных направленных исследований.

Морфология кокса, осажденного в диффузионном режиме. В этом случае кокс располагается на внешней поверхности агрегатов (поверхности макропор) A_{02} . Рассмотрим морфологические особенности такого кокса. В таблице 32 приведена сводка экспериментальных и расчетных данных⁴⁸⁾.

Из таблицы 32 видно, что значения параметра $\phi > 1.0$ и возрастают с увеличением содержания кокса X пропорционально $U = X/(1-X)$ (коэффициент корреляции равен 0.9271). Это соответствует модели IIIa на рис.44 (рост стержневидных частиц постоянного сечения, т.е. увеличение длины h при сохранении постоянного размера основания R и числа частиц N). Величина удельной поверхности закоксованного катализатора A_k по⁴⁷⁾ определяется уравнением:

Таблица 32. Экспериментальные и расчетные данные для образцов УМС $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, полученных в⁴⁸⁾ в диффузионном режиме осаждения кокса.

X, г/г	A_k м ² /г	ϕ	A_c м ² /г	$A_c X$ м ² /г	λ_{02}	h/d	d нм
0.000	217.0	1.00	0.0	0.0	-	-	-
0.035	238.7	1.14	837.0	29.0	31.2	7.5	2.35
0.045	250.7	1.21	965.9	43.5	46.8	11.4	2.01
0.086	243.9	1.23	529.8	45.6	51.3	12.6	3.67
0.110	254.9	1.32	561.5	61.7	71.3	17.6	3.44

$$A_k = (A_0 - A_{02})(1-X) + A_{02} f_{02}(1-X) + A_c X, \quad (113)$$

где значения с индексом (02) относятся к агрегатам (внешняя поверхность агрегатов A_{02} , доля свободной поверхности f_{02} и т.д.). При $A_{02} \ll A_0$ и $f_{02} = 0$ это уравнение преобразуется в

$$A_c = [A_k - A_0(1-X)]/X. \quad (113')$$

Расчитанные по последнему уравнению значения A_c и $A_c X$ приведены в таблице. Видно, что рост содержания кокса увеличивает углеродную составляющую поверхности $A_c X$ при снижении удельной поверхности кокса A_c .

Значения параметра λ в данном случае не могут быть расчитаны по уравнению (102), но учитывая, что величина λ равна отношению доступной поверхности кокса к экранированной им поверхности катализатора, локальные значения λ_{02} определялись как

$$\lambda_{02} = A_c X / A_{02}(1-X) = A_c Y / A_{02}. \quad (114)$$

В таблице 32 приведены значения λ_{02} , расчитанные при $A_{02} = 0.0045 A_0$ (что соответствует оценке из адсорбционных данных). Полученные значения λ возможны, например, при образовании кокса в виде стержневидных частиц с высотой h и диаметром основания d, расположенными на достаточно гладких участках поверхности агрегатов. В рамках такой модели $\lambda = 1 + 4(h/d)$, а доступная поверхность кокса A_c :

$$A_c = \{[1 + 4(h/d)] / (h/d)\} / (d\rho_c). \quad (115)$$

Значения (l/d) определены из λ , далее по уравнению (115) рассчитаны значения d , результаты приведены в табл.32.

Из проведенного анализа следует, что кокс, осажденный в диффузионном режиме, локализуется на внешней поверхности агрегатов и уже при малых содержаниях покрывает ее полностью. Морфология такого кокса соответствует вытянутым стержневидным частицам с диаметром основания 2-4 нм. Эти частицы ограничивают доступность внутреннего пространства агрегатов, что проявляется при ртутно-порометрических исследованиях и объясняет, например, рассмотренные выше данные^{14,44-47}.

Из других публикаций, посвященных получению, исследованию и применению углерод-минеральных композиций (УМК), отметим работы, начатые еще в 20-х годах независимо Шиловым⁵⁰ и Феллсом⁵¹, где путем смешения углеродсодержащих и минеральных компонентов с последующей активацией получали УМК, совмещающие свойства углеродных и минеральных адсорбентов. Нанесение углерода на пористые минерально-оксидные системы с заранее сформированной текстурой для последующего использования в качестве адсорбентов для очистки газов рассмотрено, например, в работах^{11,52,53}, для очистки сточных вод - в^{12,13,54-56}, как носителей для катализаторов - в^{14-16,57}. Наибольшее распространение такие УМК получили как адсорбенты и носители для хроматографии⁵⁹⁻⁶³, особенно в виде «карбосила», получаемого нанесением углеродного покрытия на силикагели с разной пористой структурой.

Наиболее обширные исследования условий синтеза и свойств карбосилов выполнил Лебода с сотр.⁵⁹⁻⁶². Эти исследования включали синтез карбосилов каталитической конверсией бензола на SiO_2 при 1000-1300 К или автоклавной обработкой силикагеля при 573-673 К в присутствии алифатических, ароматических спиртов, хлорароматики, кремнеорганики и др. Кроме того, исследованы подобным образом полученные УМС на основе Al_2O_3 , алюмосиликатов (включая цеолиты), оксидов цинка, циркония; силикагели, содержащие различные металлы и оксиды (Fe, Zn, Co, Cu, Al и т.д.) Получен широкий набор УМС и продемонстрированы их преимущества при использовании для разных задач жидкостной и газовой хроматографии, водо- и газоочистки и т.д. Из представленных результатов следует, что углерод в этих системах в большинстве случаев образует «мозаичные» покрытия.

5.1.3. Кокс в цеолитах

Коксование цеолитов - одна из проблем, осложняющих их использование в качестве современных высокоэффективных катализаторов для многих процессов органического и нефтехимического синтеза (изомеризации⁶³, алкилирования⁶⁴, крекинга⁶⁵), диспропорционирования⁶⁶, получения моторных топлив из альтернативного сырья⁶⁷⁻⁷², замещения и частичного окисления⁷³⁻⁷⁵ и т.д.).

Казалось бы, что проблемы коксования цеолитов находятся вне задач данной работы, посвященной геометрии пористых углеродных материалов. Однако, цеолиты уникальны в модельном плане, т.к. их микропористое пространство образовано регулярными решетками с известными характеристиками, а применение сравнительного метода (см. раздел 2.2.2.) позволяет надежно разделять вклады адсорбции в объеме внутрикристаллических микропор V и на поверхности кристаллов A . В результате исследования распределения кокса в таких системах открывают возможность прямой экспериментальной проверки ряда теоретических концепций (например, подходов теории перколяции, особенностей формирования кокса в микропористом пространстве), т.е. выявления закономерностей, которые важны и для микропористых ПУМ. Наконец, практический интерес могут представлять композиционные углерод-цеолитные материалы, например, с нанесением углерода на внешнюю поверхность кристаллов для повышения их тепло- и электропроводности или гидрофобности по отношению к капельным полярным жидкостям.

Исследования коксования и регенерации цеолитов проводятся широким фронтом с использованием многочисленных структурных методов, включая ИКС, ЭПР, ЯМР, РФС и другие^{69-72,76-78}. Здесь остановимся на результатах адсорбционно-текстурных исследований^{69-72,79,80}.

В⁸⁰ исследован кокс, полученный в модельной реакции конверсии этилена при 653 К на серии цеолитов типа ZSM-5, синтез которых описан в⁸¹, а основные текстурные характеристики приведены в табл. 33.

Здесь объем микропор в объеме кристаллов цеолита V_o ($\text{см}^3/\text{г}$ цеолита) и удельная внешняя поверхность кристаллов (поверхность мезопор) A_o ($\text{м}^2/\text{г}$ цеолита) рассчитаны из изотерм ад-

Таблица 33. Текстуальные характеристики исходных цеолитов HZSM-5, исследованных в⁸⁰⁾.

образец	модуль M, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	объем микропор V ₀ , см ³ /г	«внешняя поверхность» A ₀ , м ² /г	плотность ρ _c , г/см ³	ср. размер Д, мкм
1	24	0.124	32	0.99	(0.1)
2	39	0.138	50	1.02	(0.07)
3	72	0.140	44	0.99	5.5
4	127	0.141	54	0.95	10.1
5	216	0.154	38	0.91	8.2
6	285	0.160	25	1.09	9.6

сорбции Ar (77 К) сравнительным методом. Средний размер кристаллов Д (кроме обр. 1,2) определялся из данных ЭМ. Образцы 1 и 2 были в виде сростков-агрегатов сферической формы размером 2.2-3.7 мкм, в этом случае размер первичных частиц Д оценивали из A₀. Остальные образцы состояли преимущественно из отдельных кристаллов с визуально убывающей по мере роста модуля М дефектностью и переходом к характерной для таких цеолитов морфологии. Перед коксованием все образцы переводили в Н-форму.

Коксование проводили на весовой кинетической установке в токе этилена до заданного привеса Y г/г исх. цеолита. Затем после тренировки до постоянного веса в вакууме при 573 К снова измерялись изотермы адсорбции Ar, по которым с помощью того же сравнительного метода рассчитывали значения оставшегося свободного объема микропор в кристаллах цеолита V (см³/г исх. цеолита) и поверхности вне микропор («внешней поверхности») A (м²/г исх. цеолита). Часть результатов представлена на рис. 49 в виде зависимостей V/V₀ и A/A₀ от содержания кокса Y.

На приведенных графиках можно выделить два характерных участка: область I, где значения A/A₀ снижаются, а V/V₀ ~ Const, несмотря на рост Y, и область II, где снижается V/V₀ при A/A₀ ~ Const. Переход от области I к II происходит при специфических для каждого образца значениях Y = Y_{кр}; для обр. 1 (M = 24) и обр. 2 (M = 39) величина Y_{кр} = 0. Снижение объема пор в области 2 описывается уравнением

$$V/V_0 = 1 - (\chi/\rho_c V_0)(Y - Y_{кр}) \quad (113)$$

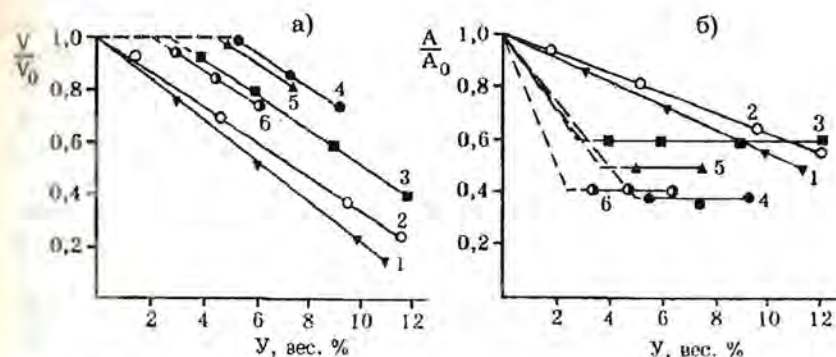


Рис. 49 Изменение доступного объема микропор V/V₀ (а) и «внешней» поверхности A/A₀ (б) цеолита ZSM-5 в зависимости от содержания кокса X; нумерация соответствует табл. 33.

где χ - доля кокса, осажденного в объеме кристаллов, ρ_c - плотность такого кокса. Максимальные значения ρ_c , вычисленные при $\chi = 1.0$, приведены в табл. 33.

Скорость коксования снижается с ростом Y. Но для обр. 1 эксперименты были специально продолжены до заполнения объема микропор на 90%, для обр. 2 - на 75%. Линейность графиков в области 2 сохранялась во всем исследованном диапазоне заполнений. Идентичные графики зависимости V/V₀ от Y ранее получены при аналогичном исследовании другой серии цеолитов типа HZSM-5⁷⁹⁾.

Подобные зависимости V/V₀ от Y получены нами при аналогичном анализе результатов ряда других работ, например, коксования цеолитов типа HY, морденита, HZSM-5⁷²⁾, оффрети-та⁷¹⁾ и эрионита⁸²⁾ n-гексаном при 723 К (модельная реакция крекинга тяжелых фракций нефти), HZSM-5 метанолом при 643 К⁷²⁾ и т.д. Однако, в работах⁷⁰⁻⁷²⁾ объем внутрикристаллических полостей цеолита определяли по менее корректным методам, например, в^{70,71)} - по величине адсорбции, получаемой экстраполяцией величин адсорбции азота к P/P₀ = 1.0, в⁷²⁾ адсорбционная емкость определялась по одной точке при P/P₀ = 0.25. Тем не менее, получены довольно прямолинейные графики снижения объема порового пространства (но часто^{70,72)} - с дополнительным горизонтальным участком в области максимальных значений Y, появление которого легко объясняется вкла-

дом адсорбции на внешней поверхности, который авторы не учитывали).

Отмеченные некорректности оценки величины доступного объема V в совокупности с используемыми в расчетах значениями плотности нормальных жидких фаз (без учета аномалий, связанных с геометрическими и энергетическими факторами в пространстве микропор) привели авторов⁶⁹⁻⁷¹ к выводу о переменной плотности внутрикристаллического кокса ρ_c , связанной с эффектами блокировки незаполненных им пор. Далее этот вывод получил широкое распространение, см. например^{75-78,82}). Результаты нашего анализа, в том числе основанные на дополнительном анализе экспериментальных данных⁶⁹⁻⁷¹), противостоят такому выводу.

Наблюдаемое в области II линейное снижение V/V_0 в действительности свидетельствует лишь о постоянстве параметра $\chi/\rho_c V_0$. Но ситуации, когда изменения ρ_c во всех рассмотренных случаях полностью компенсируются согласованными изменениями χ , представляются маловероятными, более того, им противоречит постоянство значений поверхности A/A_0 , более соответствующее ситуации, когда $\chi = 1.0$. Поэтому наблюдаемую в широкой области заполнений линейность таких графиков мы рассматриваем как доказательство постоянства значений $\rho_c V_0$ или более строго - отношения $\rho_c/\rho_{ад}$; где $\rho_{ад}$ - плотность адсорбтива, использованного для измерения оставшегося свободного объема. Это позволяет полагать, что $\rho_{ад} = \text{Const}$.

Точное численное значение ρ_c для задач данной работы не принципиально, важно лишь, что $\rho_c = \text{Const}$. Однако, можно отметить, что по данным ИКС в⁷⁹) кокс в цеолитах HZSM-5 образован полиароматикой и по проведенным в этой же работе модельным оценкам, учитывающим геометрию каналов цеолита и «молекул» кокса, его предельная плотность $\rho_c = 1.43 \text{ г/см}^3$ соответствует заполнению каналов линейно аннелированными ароматическими циклами с общими для каждой пары соседних циклов атомами углерода (линейные полиароматические молекулы типа антрацена, нафтацена и т.д.), введение простых σ -связей заметно снижает расчетные значения ρ_c (молекулы типа бифенила, π -терфенила), а групп типа $-\text{C}=\text{C}-$ позволяют уменьшать значения ρ_c до 0.86 г/см^3 . По данным⁷⁰) в случае более «крупнопористых» цеолитов типа Y кокс содержит значитель-

ное количество пирена (плотность обычной жидкой фазы $\rho_{ж} = 1.27 \text{ г/см}^3$) и коронена ($\rho_{ж} = 1.38 \text{ г/см}^3$), но с учетом геометрии внутрикристаллического пространства реальные значения ρ_c могут быть заметно ниже. Поэтому и приведенные в табл. 33 значения ρ_c вполне могут соответствовать действительным.

Из проведенного анализа следует, что в широком диапазоне заполнений пористого пространства цеолитов плотность внутрикристаллического кокса $\rho_c = \text{Const}$. Для образца I (рис. 48) это постоянство выполняется во всем исследованном диапазоне вплоть до заполнения объема на 90%. Эти результаты указывают на отсутствие блокировки незаполненных коксом участков пористого пространства, т.к. наличие такой блокировки должно сопровождаться снижением $\rho_c = Y/\Delta V$, где ΔV - недоступный объем. Этот факт весьма интересен и имеет самостоятельную ценность.

Прежде всего, отметим отсутствие заметной блокировки при осаждении кокса на поверхности кристаллов в I области заполнений при $Y/Y_{кр}$. Это следует, например, из близости значений ρ_c для образцов с разными $Y_{кр}$ (см. табл. 32), в том числе обр. 1 и 2, для которых $Y_{кр} = 0$. Кроме того, в⁸⁰) отмечено, что образование «поверхностного» кокса не сказывается на скорости достижения равновесия при адсорбционных измерениях. Кокс на I стадии заполняет шероховатости и другие дефекты на поверхности крупных кристаллов (обр. 3-6), после их заполнения и снижения A_0 до «равновесного» значения A_2 (соответствующего стадии II) средний размер кристаллов, рассчитанный из $D = 6/\rho_{ц} A_2$ (где $\rho_{ц} = 1.79 \text{ г/см}^3$ - плотность цеолита) близок измеренному методом ЭМ⁸⁰). Сплошная пленка кокса в этих условиях, очевидно, не образуется. Менее понятно, на первый взгляд, отсутствие блокировки при больших заполнениях объема на стадии II.

Полые каналы цеолита ZSM-5 образуют регулярную трехмерную решетку со специфической топологией и координационным числом $Z = 4.0$. При случайном равномерном распределении центров образования и фиксации кокса в такой решетке теория перколяции (см. раздел 1.5) предсказывает проявления эффекта блокировки (появление замкнутых кластеров из незаполненных пор) при степени заполнения объема более 62.5% (задача связей) и более 30-35% (задача узлов)⁸⁰). Отсутствие этого

эффекта свидетельствует о неприменимости стандартных перколяционных подходов в данной ситуации.

Отсутствие блокировки вплоть до заполнения объема на 90% вообще трудно объяснить механизмами случайного роста трехмерных кластеров. Возможное объяснение может быть основано на идее роста одномерных (линейных) кластеров («одномерной перколяции»).

Действительно, образование кластеров исключительно из sp^2 гибридных форм углерода жестко ограничивает возможные направления их роста. К требованию плоской формы (sp^2 гибридизация) добавляется условие преимущественного роста линейных форм полиаренов, которые существенно активнее разветвленной полиароматики. Так, в работе⁸³⁾ (см. раздел 3.1.1) показано, что даже в условиях проведения реакции в свободном объеме скорость поликонденсации антрацена (линейный полиарен из трех колец, связанных общими атомами углерода) на 2 порядка выше, чем фенантрена (нелинейный аналог антрацена), еще ниже активность бифенила (два кольца с простой π -связью между ними), однако, скорость поликонденсации феназина-молекулы, подобной антрацену, где в среднем бензольном кольце атом углерода заменен на азот - выше, чем антрацена. Эти особенности обусловлены разной скоростью образования радикалов при дегидратации и стерическими факторами при присоединении новых ареновых группировок. В условиях жестко заданной геометрии микропористого пространства цеолитов роль этих стерических факторов должна существенно усиливаться. Кроме того, в объеме цеолита ZSM разветвленные конфигурации могут размещаться только в местах стыковки прямых и зигзагообразных каналов, что дополнительно снижает вероятность ветвления из-за необходимости строгой ориентации исходных фрагментов.

Совокупность этих факторов делает вероятным механизм заполнения каналов ZSM-5 одномерными кластерами кокса по радикальному механизму. (Еще проще ситуация при образовании кокса из sp -гибридизованных форм углерода с характерной линейной морфологией соответствующих молекул). При этом рост одномерных кластеров, например, только в прямых каналах приводит к действительной блокировке связывающих их участков зигзагообразных каналов. Однако, такая блокиров-

ка практически не влияет на зависимость ρ_c от Y и должна сопровождаться лишь снижением значений ρ_c от некоторых «истинных» до «кажущихся», включающих все геометрические особенности размещения «молекул» кокса в геометрическом пространстве цеолита. Оценки показывают, что при этом значения ρ_c снижаются от предельных ($\rho_c = 1.43$ г/см³), соответствующих линейной полиароматике с конденсированными кольцами, до близких приведенным в табл. 33.

Рассмотренный механизм более приемлим для цеолитов группы пентасила (ZSM-5, силикалит и др.), каналы в которых образованы 10-членными кольцами из атомов кислорода с эффективным диаметром свободного отверстия 0.60-0.65 нм, близким диаметру молекулы бензола (0.60-0.62 нм)^{84,85)}. Пористое пространство цеолитов других распространенных типов образовано полостями с характерными размерами 1-1.5 нм и более узкими горлами (окнами) из 12- или 8-членных колец кислорода и соответствующими диаметрами «прохода» 0.7-0.9 и 0.35-0.50 нм⁸⁴⁻⁸⁶⁾. Окна из 8-членных колец (цеолиты типа NaA, шабазит, эрионит и др.) непроницаемы для ароматики. Поэтому полиароматические группы, образующиеся в ходе каталитической конверсии в полостях, там же должны и локализоваться. При случайном распределении таких заполненных полостей возможно проявление блокировки по механизму обычной трехмерной перколяции. Однако, если коксообразование лимитируется стадией появления радикалов, то такие радикалы могут «прорасти» через окна в виде алифатических группировок. Образующаяся молекула с «хвостом» фиксируется более жестко, что в конечном итоге может способствовать ориентированной поликонденсации, в том числе по механизму одномерной перколяции. В цеолитах с 12-членными окнами (цеолиты типа X, Y и др.) структура также благоприятна для одномерной перколяции.

В результате коксование цеолитов может определяться не только их модулем, но и дополнительным проявлением геометрической специфики^{87,88)}.

5.1.4. Мезо- и макротекстура кокса, осажженного в объеме оксидных катализаторов в диффузионном режиме

При осаждении кокса в пористой матрице в диффузионном режиме фронт реакции в общем случае размывается в соответ-

ствии с упрощенной схемой Тиле-Уилера³⁵⁾, по сути описывающей процесс в прямом цилиндрическом капилляре (см. также¹⁹⁻²¹⁾). В реальных ситуациях разная доступность индивидуальных полостей (разная их связность с внешней поверхностью зерна, откуда поступают реагенты) приводит к дополнительному размытию, минимальному для однороднопористых матриц с узким распределением размеров горл и полостей, и максимальному - для разнороднопористых матриц. В бипористых системах, состоящих из крупных тонкопористых агрегатов, диффузионное сопротивление макропор между агрегатами обычно мало (как и поверхность агрегатов), поэтому после кратковременного периода градиент концентраций по радиусу зерна заменяется на градиент по радиусу агрегата.

Распределение кокса - при отсутствии дополнительных механизмов его перераспределения - отражает путь перемещения концентрационного фронта реакций, приводящих к коксованию. При малых значениях X сначала кокс осаждается, по-видимому, на наиболее активных и доступных центрах коксообразования в виде частиц с размерами 3-5 нм (что следует, например, из данных^{14,44)}). С ростом содержания кокса X возможно частичное (или полное) отравление наиболее активных центров, в процесс включаются новые центры и участки поверхности катализатора. На диффузионно наиболее доступной поверхности образуется постепенно уплотняющаяся сетка из частиц кокса. В результате возможно проявление эффектов, связанных с сужением размера горл, выходящих на поверхность доступных участков, что ограничивает доступность полостей, находящихся за такими частично заблокированными горлами.

В совокупности это приводит к усиливающейся неоднородности осаждения кокса и, как показывает проведенный анализ, сопровождается почти пропорциональным снижением объема пор исходной матрицы в широком диапазоне их распределения. Отдельные участки пористого пространства заполняются полностью, другие содержат кокс в минимальных количествах. Одновременно анализ показывает появление значительных количеств кокса с частично упорядоченной структурой^{41,42)}, что свидетельствует о мезофазных превращениях или, по крайней мере, достаточной мобильности промежуточных продуктов коксообразования.

Проведем некоторые оценки. Сначала рассмотрим ситуации, когда кокс фиксируется в тех же полостях, где образуется, например, в виде частиц на специфических активных центрах. Полагая, что число таких центров на единице поверхности катализатора постоянно и равно N_s , относительное снижение объема полости с начальным объемом V_0 и поверхностью A_0 в результате образования N_s частиц объемом V_i равно

$$\Delta V/V_0 = V_i N_s A_0 / V_0 = V/\tau_0 \quad (114)$$

где $\tau_0 = K_\phi V_0 / A_0$ - характерный размер полости с коэффициентом формы K_ϕ , $V = K_\phi N_s V_i$. Из этого соотношения следует, что при прочих равных условиях снижение объема полостей должно убывать с ростом их характерного размера τ_0 . Подобный вывод можно сделать и на основе модели распределения кокса в виде пленки постоянной толщины. Однако «постоянство прочих условий» во всем объеме обеспечивает лишь кинетический режим осаждения. В диффузионном режиме дополнительно накладываются условия доступности и ее изменений, концентрационные градиенты и т.д. Но и эти факторы не объясняют наблюдаемое практически пропорциональное изменение распределения пор без полной их блокировки.

В разделе 5.1.2 дан вариант возможного объяснения, основанный на перколяционных эффектах при сужении горл из-за образования относительно крупных частиц кокса на поверхности агрегатов. В этом случае кокс рассматривается как неподвижная твердоподобная фаза, фиксирующаяся у мест ее образования. Альтернативное объяснение может быть основано на представлении промежуточных продуктов коксования в виде мобильной жидкоподобной фазы, способной перемещаться под действием поверхностных и капиллярных сил аналогично капиллярно-сконденсированной жидкости. В этом случае распределение кокса может приближаться к соответствующему равновесному распределению жидкой фазы в пористом теле, смачивающей его поверхность (см. раздел 2.3). Основные отличия могут быть обусловлены вязкостью фазы предшественника кокса и возможностью его перераспределения только под действием сил капиллярного и поверхностного давления.

Результатом этих процессов является образование вблизи зоны реакции кластеров кокса или зон-доменов в структуре ка-

тализатора, нацело заполненных коксом (рис.15). Распределение пор в объеме доменов до их заполнения в общем случае не связано с их индивидуальной доступностью для исходных газообразных реагентов и соответствует типичному распределению пор в данной пористой матрице. Это позволяет объяснить наблюдаемое пропорциональное снижение объема пор всех размеров, как и неоднородность распределения. Жидкофазное мобильное состояние промежуточных продуктов коксования объясняет и возможность мезофазных превращений, сопровождающихся образованием кокса с упорядоченной структурой в крупных порах и с разупорядоченной - в полостях с большой кривизной поверхности (см. раздел 3.1.1).

Остается проблематичной смачиваемость поверхности минеральной матрицы продуктами коксования. Контактный угол смачивания Θ в общем случае определяется соотношением работ адгезии W_a и когезии W_k через уравнение Юнга⁸⁹:

$$\cos \Theta = (2W_a/W_k) - 1 \quad (115)$$

Условия «не смачивания» ($W_k > 2W_a$ или $\Theta > \pi/2$) и частичного смачивания ($0.5W_k > W_a > W_k$ или $0 > \Theta > \pi/2$) соответствуют образованию сначала отдельных частиц или капель, условие $W_a > W_k$ обеспечивает полное растекание жидкой фазы по поверхности матрицы ($\Theta = 0$). Рассмотренный выше жидкофазный отвод компонентов из зоны реакции реализуется при $\Theta > \pi/2$ (в условиях ограниченного смачивания - после коалесценции капель).

Значения W_a велики только при идентичном характере сил, определяющих межмолекулярные взаимодействия в соответствующих фазах. Однако, избыточная поверхностная энергия оксидных матриц в основном обусловлена полярной компонентой, а кокса - дисперсионной (по^{90,91}), доля полярной компоненты в восстановительной атмосфере близка 1%, но возрастает после окислительной обработки, см. раздел 1.3. Поэтому величина W_a в данных системах не может быть большой, а угол Θ - очень малым. К сожалению, известная литература по этому вопросу⁸⁹⁻⁹² не позволяет получать надежные оценки значений Θ .

Можно лишь констатировать многообразие возможных изменений свойств кокса, где величина Θ - сложная функция состава фаз и температуры, значения Θ , по-видимому, увеличива-

ются с ростом доли углерода в sp^2 форме и убывают с ростом температуры и атомного отношения O/C, одновременно симбатно меняются и значения вязкости. Ожидаемые для многих ситуаций значения $0 < \Theta < \pi/2$.

Заметим, однако, возможность отвода мобильных предшественников кокса из зоны реакции и в ситуациях, когда $\Theta > \pi/2$. При этом контакт капель, растущих на поверхности, сопровождается их коалесценцией в более крупные капли, в пределе заполняющие полость. Такая капля должна иметь округлую форму и не заполнять зоны контактов первичных частиц катализатора и другие сильно искривленные участки. В ходе дальнейшего роста капля может «прорасти» через горло в соседнюю полость, а если геометрия соседней полости допускает снижение кривизны поверхности капли, то возможен ее перенос в соседнюю полость с разрывом или без разрыва в соединительном горле (близкий аналог - поведение ртути в несмачиваемой матрице⁹³). В итоге ситуация при $\Theta > \pi/2$ и больших заполнениях сопровождается снижением объема относительно крупных полостей вблизи зоны реакции с появлением полостей малого размера из-за незаполненных участков у мест контактов частиц катализатора.

Рассмотренные выше экспериментальные данные в наибольшей степени соответствуют ситуациям, когда $0 < \Theta < \pi/2$.

В осаждаемой фазе предшественников кокса продолжают химические превращения, изменяющие весь комплекс физико-химических свойств - состав, структуру, вязкость, плотность и т.д. При прочих равных условиях такие трансформации в частицах малого размера должны завершаться раньше, что объясняет возможность образования достаточно стабильных сеток из малых частиц кокса⁴⁴), повышения суммарной удельной поверхности при малых заполнениях, возможность смещения распределения объемов по характерным размерам горл¹⁴) и т.д.

Реализуемое на практике распределение кокса в оксидных катализаторах может быть, по-видимому, обусловлено и одновременным действием «твердофазного» и «жидкофазного» механизмов осаждения, в целом эти вопросы требуют дополнительных направленных исследований разнообразия возможных ситуаций.

5.2. Кокс на металлических катализаторах

Пиролиз углеводородов и многих других углеродсодержащих газов на катализаторах Fe, Ni, Co, Cr и их сплавах часто приводит к образованию довольно чистого углерода с упорядоченной структурой и характерной волокнистой морфологией^{1,3-6,93-99}. Подобный тип углерода отмечается иногда также на Pt, Pd, Sn и др.^{1,95,100}.

История каталитического волокнистого углерода (КВУ) начинается, по-видимому, с Хьюгеса и Чемберса¹⁰¹, которые обнаружили и в 1889 г. запатентовали способ получения углеродных волокон, образующихся при пиролизе смеси CH_4 и H_2 в железном тигле. Авторы¹⁰¹ предлагали использовать эти волокна в качестве нитей накаливания в электролампочках Эйдисона. Первая научная публикация¹⁰² принадлежит, по-видимому, Шультценбергеру, затем Фишер и Гофман^{103,104} описали образование КВУ в реакции диспропорционирования CO на Fe при 673-973 K, сопровождаемой интенсивным диспергированием катализатора и образованием углерода, подобного графиту. Илей и Райли в 1948 г. обнаружили углеродные волокна при пиролизе CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 на кварцевой подложке при 1473 K, а Шей, Дэвис и др.¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ объяснили механизм разрушения дымоходов диспергированием железа при образовании КВУ из CO.

Адсорбционные свойства КВУ впервые исследованы, по-видимому, Дубининым, Завериной и Радужкевичем в 1947 г.¹⁰⁹. Это были волокна, синтезированные из CO на Fe при 723 K по Гофману¹⁰⁴. Удельная поверхность, рассчитанная методом БЭТ из изотерм адсорбции C_6H_6 , CH_3OH , C_6H_{14} , хлороформа и CCl_4 (после отмывки полученного углерода от Fe) оказалась равной 161-164 м²/г, отсутствие капиллярно-конденсационного гистерезиса свидетельствовало об отсутствии мезопор с размерами порядка 1-10 нм.

Названные работы в основном выполнены до появления электронной микроскопии (ЭМ), которая стимулировала многочисленные дальнейшие исследования. Здесь в числе первых были Радужкевич и Лукьянович^{110,111}, описавшие на примере КВУ из CO на Fe типичные для многих ситуаций особенности: частицу металла в растущей «головной» части волокна, многообразие морфологии: удлиненные червеобразные, цепочкообразные или спиралевидные моноволокна, скрученные биволокна и т.д.

Далее Ройен с соавт.¹¹² методом ЭМ высокого разрешения (ЭМВР) дополнительно выявили ориентацию графитоподобных слоев относительно оси волокна (под углом $\sim 45^\circ$ для КВУ из CO на Fe) и, канал, расположенный по оси волокна. Уотсон с соавт.^{113,114} описали многообразие морфологии продуктов разложения ацетиленов, результаты подобных ранних работ обобщены Бэкером и Харисом в⁹⁵.

Сейчас исследования КВУ продолжаются широким фронтом, практическая их актуальность обусловлена перспективами использования в различных композитах, требующих, например, сочетания высокой механической прочности, тепло- и электропроводности, большой удельной поверхности, пористости и химической стойкости. Это различные инженерно-конструкционные композиционные материалы, где КВУ может выполнять роль арматуры^{6,94}, электрохимические аккумуляторы¹¹⁵, фильтры, изоляторы и т.д. Последнее время больше внимания стали уделять и применению КВУ в качестве адсорбентов, носителей для катализаторов, хроматографии и т.д.^{6,11,48,115-121}. Одновременно исследования механизмов образования КВУ связаны с традиционными проблемами дезактивации металлических катализаторов, каталитической эрозией химических и ядерных реакторов и т.д.^{1,3-10}.

5.2.1. Механизмы формирования КВУ

До недавнего времени в литературе отсутствовала единая точка зрения на детальные механизмы образования КВУ, и, тем более - на каталитически активные центры и их формирование в начальный (индукционный) период реакции. Бесспорным являлся лишь факт пространственного разделения зоны каталитической реакции, где происходит собственно разложение исходного углеводородсодержащего соединения до свободного или в том или ином виде связанного углерода, и зоны выделения углерода из частицы катализатора в виде упорядоченных графитоподобных слоев^{1,5,6,9,10}. При этом места «ввода» и «вывода» углерода могут находиться на значительном удалении, как это продемонстрировано, например, в¹²², где на одной стороне пластинки из поликристаллического никеля толщиной 0.1 мм происходило разложение C_2H_2 , (при 748 K), а на другой выделялся чистый углерод.

Процесс, во многом подобный, используется по¹²³⁾ для получения графита из газообразных углеводородов при их каталитическом разложении на поверхности расплава Fe или Ni. Но этот процесс периодический, после насыщения углеродом расплав медленно охлаждается с выделением графита, базисные плоскости которого ориентируются параллельно поверхности расплава. В отличие от этого, процессы образования КВУ на твердофазных металлических катализаторах происходят на некоторой стационарной стадии непрерывно, этой стадии часто предшествует индукционный период, процесс завершается стадией дезактивации катализатора^{1,94-97,124-127)}.

Непрерывность образования КВУ на стационарной стадии требует непрерывного же переноса углерода из «зоны образования» в «зону выделения» через объем частицы катализатора. В 1972 г. Бейкер с соавт.^{95,99)} и Лобо с соавт.¹²⁸⁾ предложили механизм формирования КВУ, который в современной трактовке¹²⁶⁾ включает последовательные стадии: а) адсорбции углеводородсодержащей молекулы на активной поверхности катализатора; б) ее разложения с образованием хемосорбированного углеводородсодержащего комплекса; в) растворения углерода и его диффузии через частицу металла; г) выделения графитоподобного углерода и роста углеродного волокна. Индукционный период в этом случае связан с насыщением металла углеродом, а период дезактивации - с образованием на каталитической поверхности углеродной пленки, блокирующей активную поверхность катализатора.

Предметом многолетних дискуссий стал вопрос о движущей силе переноса углерода. В ранних работах Бейкера^{95,99)} принималось, что диффузия обусловлена градиентом температуры, возникающим из-за экзотермичности реакции разложения углеводородов и эндотермичности реакции выделения чистого углерода. Однако, такой механизм не объясняет образование КВУ и в случае эндотермической реакции разложения CH_4 . Кроме того, сомнительна и возможность заметных температурных градиентов в системе, состоящей из малых частиц металла и углерода, обладающих высокой теплопроводностью. Так, по оценкам Тиббетса⁹⁶⁾, этот градиент не должен превышать 0,1-0,5 К.

По Роструп-Нельсону и Тримму^{129,130)} градиент концентраций углерода в частице катализатора обусловлен тем, что рас-

творимость (активность) атомарного углерода, образующегося в зоне реакции разложения углеводородов (или других углеводородсодержащих, например, CO), существенно выше равновесной его растворимости в зоне контакта с графитом. Однако, использованные в^{129,130)} данные по растворимости вызывают ряд возражений. Идея концентрационного градиента получила более убедительное обоснование при введении дополнительного механизма «карбидного» цикла, предложенного впервые Буиновым с сотр.^{1,131)}. Согласно этому механизму, каталитическое разложение углеводородов (и, по-видимому, других углеводородсодержащих газов) проходит через образование промежуточных карбидоподобных соединений Me_xC_y , разлагающихся с выделением углерода, который и обеспечивает концентрационный градиент, необходимый для направленной диффузии. В обычных условиях получения КВУ скорость образования Me_xC_y существенно меньше скорости распада (по¹⁾ для Fe при $T > 1023$ К, для Co и Ni - при $T > 673$ К), что затрудняет идентификацию состава лабильного карбидного комплекса. Однако, последующие экспериментальные и расчетные исследования, выполненные, например, в¹³²⁻¹³⁵⁾, подтвердили существование промежуточных карбидов (например, в случае Ni они обнаружены по результатам магнитных измерений¹³³⁾). Недавно¹²⁷⁾ эту идею практически принял и один из наиболее авторитетных ее оппонентов - Бейкер.

Рассмотрим теперь непосредственно экспериментальные результаты, начав с фундаментальных исследований на монокристаллах.

5.2.2. Экспериментальные исследования механизмов образования, структуры и морфологии КВУ.

Фундаментальные исследования процессов, связанных с образованием КВУ на металлических катализаторах, выполнены на монокристаллах Ni методами Оже - спектроскопии и дифракции медленных электронов (ЛЕЭД) в работах¹³⁶⁻¹³⁹⁾.

В^{136,137)} исследовалось разложение CH_4 на поверхности грани (110), (100) и (111). Оказалось, что разложение происходит только на гранях (100) и (110) с диффузией образующегося углерода в объем монокристалла. В результате концентрация углерода в приповерхностной зоне может превышать равновес-

ную растворимость углерода в объеме никеля, эта композиция названа авторами^{136,137} «поверхностным карбидом». В случае грани (110) Ni длительная выдержка при $T > 600$ К приводит к практически полному исчезновению «поверхностного карбида» из-за диффузии углерода в объем, но для грани (100) Ni получена «равновесная концентрация», соответствующая составу Ni_3C , стабильная до $T < 1000$ К. При максимальной концентрации углерода на поверхности (110) образуется структура (4x5), а на поверхности грани (100) - структура р4g. В условиях этих экспериментов на грани (111) какая-либо заметная хемосорбция CN_4 или образование углерода не обнаружены.

В работах^{138,139} при тех же методах исследования поверхности использована иная методика введения углерода - путем длительной выдержки монокристаллов Ni в контакте с порошком графита в вакууме при 1000-1100 К. Значения температуры выдержки выбирались для обеспечения заданной концентрации растворенного углерода в диапазоне 0.3-0.5% атомн. в соответствии с данными по растворимости в системе C/Ni¹⁴⁰). Далее после механической и химической очистки и полировки монокристаллов исследована зависимость поверхностной концентрации углерода от температуры T в условиях максимального приближения к равновесию (сканирование по температуре с длительной выдержкой в узких диапазонах 10-20 К). Изучены процессы на гранях (111), (311), (110), (210), (100) и поверхности вихриальных (ступенчатых) срезов в направлении (111) в зонах $[1\bar{1}0]$ и $[01\bar{1}]$.

При снижении T в этих условиях обнаружено различие процессов выделения углерода на разных гранях: на поверхности граней (210) и (100) происходит плавный рост поверхностной концентрации углерода C_s , на остальных гранях проявляются три характерных области: плавный рост C_s при $T > (1.1-1.2)T_n$ (T_n - температура насыщения), спонтанное образование монослоя углерода с ростом C_s более чем на порядок при $T_n < T < (1.1-1.2)T_n$ и полислоев графита при $T < T_n$. Монослои углерода высокоупорядочены и имеют структуру графита, энергия связи C-C в них всего на 1% больше, чем в массивном графите.

Вихриальные поверхности Ni в момент образования монослоя самопроизвольно перестраиваются (фасетируются): зона $[01\bar{1}]$ преобразуется в террасы из (111) и моноатомные ступеньки

(310), зона $[1\bar{1}0]$ - в террасы из (111) и ступеньки (110). При дальнейшем охлаждении и образовании полислоев графита происходит фасетирование и других покрытых углеродом граней с образованием террас с поверхностью (111), которая в присутствии углерода наиболее стабильна¹³⁹). Авторы¹³⁹ объясняют эти эффекты тем, что покрытая углеродом грань (111) имеет минимальное поверхностное натяжение, составляющее 58% от поверхностной энергии грани (100), покрытой графитом.

Однако, эту стабильность не следует однозначно связывать с характерной для грани (111) Ni высокой степенью геометрического соответствия со структурой базисной грани графита, т.к. стабильные монослои углерода отмечены, например, на гранях (111) и (100) Pd, грани (0001) Co¹³⁹), структура которых не столь близка графиту. В¹⁴¹) получены стабильные при 300-1200 К монослои углерода на грани (111) иридия, при 1300-1600 К эти слои приобретают структуру графита.

На основе данных¹³⁶⁻¹³⁹ в¹⁴²) предложена схема разложения CN_4 на никеле при 600 К, согласно которой каталитическая реакция происходит лишь на поверхности граней (100) и (110) с возможным участием поверхности ступенек и дислокаций, кроме соответствующих грани (111). В реакционной зоне образуется «поверхностный карбид» - источник диффузии углерода в объем кристаллов Ni. После некоторого пересыщения углерод выделяется на поверхности грани (111) или ступенчатых граней с террасами (111), образовавшимися в результате самопроизвольной реконструкции менее стабильных граней.

Это объясняет существование пространственно разделенных зон «ввода» и «вывода» углерода и в конечном итоге показывает взаимосвязь структуры катализатора с структурой и морфологией образующегося углеродного осадка. Кристаллографическое соответствие между структурой катализатора и КВУ, формируемое в ходе каталитической реакции, подтверждено во многих работах^{98,140-149}).

В¹²⁴) обобщены результаты прецизионных электронно-микроскопических, дифракционных и гониометрических исследований ряда катализаторов на основе сплавов Fe с Co или Ni и КВУ, образующихся в реакции диспропорционирования CO при 720-920 К (в том числе результаты исследований «in situ»). продемонстрированы и объяснены глубокие структурные трансфор-

мации частиц катализатора в начальной стадии реакции. Так, частица чистого СО с характерной исходной гексагональной плотной упаковкой атомов (г.п.у.) реконструируется в структуру с гранецентрированной кубической решеткой (г.ц.к.), которая вне реакционной среды в рассматриваемых условиях не существует (и образуется, возможно, через промежуточное состояние - карбид Co_2C), а далее переходит в объемноцентрированную структуру (о.ц.к.). Аналогично, фаза αFe (структура о.ц.к.) трансформируется в $\Theta\text{Fe}_3\text{C}$ с орторомбической структурой.

Ось волокна (или трубки) КВУ во всех экспериментах^{98,124,144,146} совпадала с кристаллографическим направлением, соответствующим низким индексам Миллера для частиц катализатора. Соответственно, свободная от углерода грань, на которой происходит разложение исходных углеродсодержащих газов, также имеет низкий индекс Миллера. На катализаторах с о.ц.к. структурой это кристаллографическое направление $[100]$, а на катализаторах с г.ц.к. структурой - направление $[110]$. Выделение углерода из металла обычно происходит на ступенчатых гранях с высокими индексами Миллера, по-видимому, перпендикулярно поверхности этих граней. Далее атомы углерода соединяются в слои со структурой базисной грани графита (0001), ориентированные параллельно поверхности катализатора в зоне выделения углерода, образуя КВУ. КВУ, полученные в реакции диспропорционирования СО на различных сплавах^{98,124,144,146}, имеют форму цилиндров (или полых трубок) с практически постоянным внешним диаметром (и «пилообразно» изменяющимся внутренним диаметром в случае трубок). Микроструктура таких КВУ образована в большинстве случаев коаксиально расположенными и изогнутыми в цилиндры турбостратными графитовыми слоями (поверхность грани (0001)) с межплоскостным расстоянием 0.342 нм (при $T_{\text{осажд}} = 773 \text{ K}$). Волокна содержали 0.15-0.25% металла, т.е. выход углерода составлял $\beta = 670\text{-}400 \text{ г/г}$ металлического катализатора¹⁴⁴.

КВУ с подобной «коаксиально-цилиндрической» структурой и морфологией подробно описаны ранее Робертсом¹⁵¹, они получены при разложении CH_4 на Fe при 1023 K и на Ni при 923 K. Однако, по данным¹³³ структура КВУ может быть образована не только коаксиально-цилиндрическими слоями углерода, но и стопками из вложенных друг в друга конусов, также

образованных изогнутыми поверхностями (0001) графита. Такая структура получена при разложении СО, CH_3OH или CH_4 на катализаторах Ni/SiO₂ и Fe/MgO при 700-900 K. По текстуре - это то же внешне цилиндрические волокна постоянного диаметра, не отличимые при недостаточном ЭМ-разрешении от «коаксиально-цилиндрических» (КЦ) систем. Подобная «коаксиально-коническая» (КК) структура описана и Зайковским, Афанасьевым и Буяновым в¹⁵² для КВУ, полученных из бутадиена при 773 K на Ni/Al₂O₃ и из бензола при 923 K на Fe, а также в работах¹⁵³⁻¹⁵⁵ при разложении CH_4 или пропан-бутановой смеси на высокопроцентных Ni и CuNi катализаторах при 770-870 K. В этих случаях величина межплоскостного расстояния d_{002} 0.34-0.35 нм, выход углерода составлял 150-300 г/г катализатора. КВУ, полученные из бензола при 1000-1270 K на Fe в¹⁵⁶, имели КЦ-структуру углеродных слоев и внешний диаметр 100-500 нм, для тонких волокон величина $d_{002} = 0.352$, для более толстых - 0.345 нм. Позже КК-структура КВУ в форме слоев углерода в виде усеченных конусов, упакованных в пакеты, описана в¹²⁴ и для случая диспропорционирования СО на сплавах Fe, Ni, Co.

Мы еще вернемся к связи микроструктуры и свойств волокон КВУ с их диаметром, а сейчас отметим, что в общем случае микроструктура, текстура и морфология КВУ определяются в конечном итоге составом катализатора, условиями формирования его активных центров, температурой и составом исходных углеродсодержащих. При этом из многих работ (см. например, обзоры в⁶) следует, что влияние исходных углеродсодержащих газовых компонентов определяется не столько их химическим составом или парциальным давлением газов, сколько термодинамической активностью углерода в газовой форме, скоростью промежуточных превращений, входящих в механизмы суммарных процессов. Атомы углерода на стадии их диффузии через частицу металла уже «не помнят» своего происхождения¹²⁴, дальнейшие процессы формирования КВУ зависят лишь от скорости диффузии и свойств катализатора. На этих стадиях одним из наиболее существенных факторов является температура. В обзоре¹²⁴ на примере FeNi и FeCo катализаторов сформулированы некоторые общие тенденции: при низкой температуре ($T < 773 \text{ K}$ для FeNi) образуются искривленные турбостратные слои с

$d_{002} = 0.342$ нм, где из-за искривлений можно выделить участки с КК и КЦ структурой. По мере удаления от частицы металла упорядоченность углеродных слоев дополнительно снижается. При более высоких температурах ($T > 823$ К для FeNi) слои более прямые с явной КЦ структурой, величина $d_{002} = 0.338$ нм, кроме характерной для низкотемпературных КВУ лишь 2d-упорядоченности все более проявляется 3d-упорядоченность. Все это происходит на фоне зависимости упорядоченности от диаметра волокон D_B , возрастающей с ростом D_B .

Наряду с рассмотренной выше и наиболее распространенной точкой зрения о кристаллографическом соответствии структур КВУ и частиц катализатора в ряде работ (см. например, ^{125,157}) развивается альтернативная гипотеза, согласно которой частица катализатора в условиях реакционной среды является из-за размерных эффектов расплавом, т.е. жидкой фазой, кристаллизующейся только лишь при охлаждении или замене окружающей среды. Эта идея впервые высказана, по-видимому, в ранней работе Оберлина с соавт.⁹⁷) и подкрепляется корреляциями активности некоторых катализаторов с размерами их частиц и $T_{\text{плав}}$, но затрудняет объяснение направленной диффузии углерода. Тем не менее, и эта гипотеза не может быть полностью отброшена, в том числе, например, из-за возможного образования низкоплавких эвтектик при включении в состав катализатора инородных примесей, в том числе - компонентов носителя. Так, Криворучко, Зайковский и Замараев в¹⁵⁸) недавно наглядно продемонстрировали образование в системе железо-углерод при 920-1173 К жидкоподобных частиц размером 20-40 нм, т.е. при температурах, которые существенно ниже $T_{\text{пл}}$ эвтектики Fe/C, чистого Fe или карбида Fe_3C ($T_{\text{пл}}$ 1420, 1810 и 1920 К, соответственно).

На рис. 50 показаны типовые схемы роста и соответствующие типы морфологии углерода, образующегося при каталитическом разложении, иллюстрирующие предложенные разными авторами механизмы роста^{6,10,127,159-162}.

В начальном (индукционном) периоде под воздействием реакционной среды происходит изменение состава частиц металла (их насыщение углеродом, образование нестабильных карбидов и др.) с реконструкцией объемной и поверхностной структуры, дополнительно возможно спекание или диспергирование

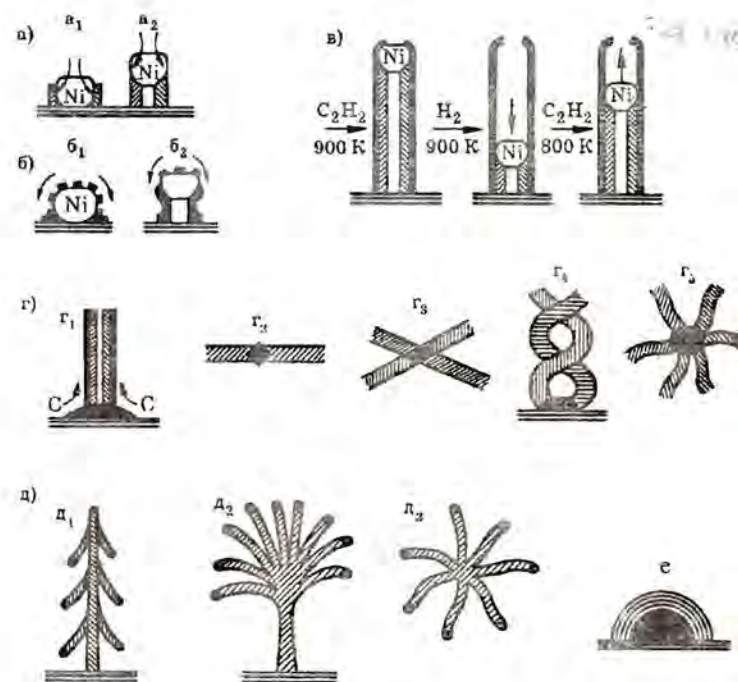


Рис. 50 Схемы образования и характерная морфология углеродных осадков на металлических катализаторах при интрузионном (а, б, в, д) и экструзионном (е) механизмах роста.

частиц. В итоге частицы преобразуются в активную форму.

На стадии стационарного роста КВУ образующийся углерод выделяется в зоне образования графитоподобного углерода. При этом по¹²⁷) в зависимости от интенсивности взаимодействия металл-носитель рост КВУ происходит по интрузионному или экструзионному механизму. Наиболее распространен интрузионный механизм, при котором происходит отрыв активной части металла от поверхности носителя (в том числе - того же металла) - схема a_1 - a_2 на рис. 50. В центральной части растущего моноволокна возможно образование канала, полого или заполненного более разупорядоченным углеродом. По Адье, Оберлину и др.^{98,144}) этот канал - следствие фасетирования частицы металла с образованием в центре «донной» зоны частицы мало-

активной грани (например, грани (100) для сплавов с о.ц.к. структурой). Бейкер, Тиббетс и их соавт.^{95,96)} связывают образование такого канала с замедленным подводом углерода из-за увеличения пути его диффузии. В ранней работе Бейрда с соавт.¹⁶²⁾ предлагалась схема роста трубчатого волокна (см. рис. «б») за счет диффузии малых углеродных кластеров по поверхности металлической частицы. Но скорость переноса по поверхностно-диффузионным механизмам, как отмечалось выше, слишком мала для объяснения наблюдаемых скоростей роста волокон. В настоящее время эта схема иногда используется для объяснения образования более плотной углеродной пленки на поверхности волокон, а также - объяснения дезактивации катализатора. Но более вероятная причина образования плотной пленки на внешней поверхности волокон - в осаждении пироуглерода, образующегося в газовой фазе по некаталитическим механизмам при $T > 1170$ К (см. главу 4). Отметим, что в работах Эндо с соавт.^{97,121)} выделено две характерных стадии роста углеродных волокон в таких условиях: стадия 1 преимущественного увеличения длины волокон за счет каталитических превращений (образование «первичных» волокон), и стадия 2 преимущественного увеличения диаметра волокон за счет осаждения пироуглерода после частичной или полной дезактивации катализатора (рост «вторичных» волокон). При этом толщина волокна может увеличиваться по мере удаления от растущей «головки» с частицей катализатора, что объясняется разной продолжительностью экспозиции в среде осаждающегося пироуглерода.

Интрузионный механизм роста - наиболее распространенный механизм формирования углеродных волокон. Его примеры - разложение многих насыщенных и не насыщенных углеводородов, а также СО на катализаторах с Fe, Ni, Co и их сплавах⁶⁾. В¹⁰⁾ продемонстрирована обратимость происходящих процессов (рис. «в»): разложение C_2H_2 на Ni при 900 К приводит к образованию полых углеродных нитей по рассмотренному механизму, но замена C_2H_2 на H_2 при той же температуре сопровождается газификацией углерода с перемещением частицы Ni вниз. При этом внешний более плотный покров сохраняется (и газифицируется лишь при 1000 К). Последующее введение C_2H_2 приводит к осаждению углерода и перемещению частицы металла вверх по трубке.

На рис. г₁ показан пример роста УКВ по экструзионному механизму. Эта ситуация по¹⁰⁾ характерна для случаев сильного взаимодействия металл-носитель, в¹⁰⁾ приведены примеры: разложение СО на Ru/C, или Ru/SiO₂, ацетилен на сплаве Fe-Pt, когда частицы металла не отрываются от носителя, а после реконструкции и фасетирования на одних гранях их поверхности происходит каталитическая реакция («ввод» углерода), а на других - вывод углерода и рост волокна. Элементы экструзионного механизма проявляются в ситуациях г₂-г₅. Биволокна или битрубки, растущие в противоположных направлениях от частицы металла - основная форма КВУ, полученных в⁹⁸⁾ в реакции диспропорционирования СО при минимальных (773 К) температурах на FeNi сплавах (с г.ц.к. структурой, 75% масс. Ni). Частицы катализатора в этом случае - двойники с плоскостью двойникования по грани (110). Ось волокна совпадает с кристаллографическим направлением [110] металла. Повышение температуры до 823 К снижает относительную долю таких биволокон и повышает степень структурной упорядоченности углерода. Подобные биволокна получены при диспропорционировании СО в тех же условиях и на CoFe сплавах с о.ц.к. структурой, также являющихся двойниками, в этом случае ось волокна совпадает с кристаллографическим направлением [100] металла⁹⁸⁾.

Образование двойников в виде скрученных спиралей (рис. г₄) характерно для разложения C_2H_2 на Fe катализаторах, содержащих разные количества олова^{6,95)} или на Ni при 600-1000 К и многих других случаях^{160,163-165)} с образованием различных, зачастую весьма экзотичных морфологических форм (см. рис. 4). Эффект «закручивания» объясняется по⁹⁵⁾ зависимостью скорости зависимостью «ввода» углерода от пути диффузии в частице катализатора при интенсивном разложении ацетилен. Различие в локальных скоростях «ввода» сопровождается напряжениями, дефектами, и деформациями, которые и приводят к закручиванию; более детально, насколько известно, этот вариант не рассматривался.

На рис. «г-5» показана «кальмаро-» (или «спруто-») образная морфология, обнаруженная на катализаторах-сплавах CuNi, или Fe и Ni в присутствии серы^{10,115,166)}. Такая морфология может быть объяснена фрагментацией поверхности катализатора с чередованием участков, специализирующихся на «вводе» и

«выводе» углерода в результате сегрегации CuNi сплава или сульфидных и металлических (металлокарбидных) фаз.

Серия «д» показывает примеры многообразия типов интрузионного роста. Морфология типа «рыбий скелет» (рис. д-1) образуется при периодическом отделении малых частиц катализатора от «главной» частицы и описана, например, в¹⁰⁾ для случая разложения C_2H_2 при 1150 К на FeNi катализаторе с добавками тантала. В тех же условиях подобный катализатор, но импрегнированный введением W, дает резко отличную морфологию углерода, возникающую в результате взрывоподобного диспергирования катализатора на большое число мелких, но активных фрагментов. Такой «взрыв» происходит при повышении температуры или после периода роста с потерей части компонентов до некоторой критической концентрации¹⁰⁾. Подобное поведение обнаружили Бредли и Бусек на CuZn катализаторах¹⁶⁷⁾, чрезвычайно высокая активность которых удивительна на фоне низкой активности составляющих их индивидуальных компонентов¹⁰⁾. Еще более удивительны ЭМ-снимки КВУ, полученных на этих катализаторах, напоминающие поле, густо заполненное распустившимися цветами - продуктами спонтанного диспергирования частиц катализатора. Наконец, тип д₃ также соответствует «спрутообразной» морфологии, возникающей при «взрыве» частицы катализатора после некоторой стадии роста КВУ, например, по схеме г₅.

Тип е - «жемчужница» или «рыбья чешуя» с послойно окутывающим частицы турбостратным углеродом (подобно слоям в жемчуге или рыбьей чешуе) описан, например, в¹⁴⁴⁾ как продукт диспропорционирования СО на относительно крупных частицах катализатора (90-200 нм) при повышенных ($T > 773$ К) температурах.

Это многообразие форм, как уже отмечалось, определяется происхождением и составом катализатора, его дисперсностью и кристаллографией, интенсивностью и однородностью диффузионного потока углерода в объеме частиц катализатора и в зоне его выделения, температурой и т.д. Катализатор выступает здесь в роли **трансформатора** - преобразователя газообразного углеродсодержащего соединения в твердый КВУ, а генерируемый им КВУ наследует ряд особенностей катализатора.

В свою очередь, структура и свойства активных центров ка-

тализатора могут существенно модифицироваться, например, в результате взаимодействия с носителем и другими дополнительно введенными в катализатор компонентами (или примесями). Одним из распространенных носителей является SiO_2 . Жао с соавт.¹⁶⁸⁾ показали образование частиц Ni_3Si в Ni/Si системе, которые практически полностью подавляют образование углеродных волокон при разложении ацетилена. Кепинский в¹⁶⁹⁾ объясняет низкую активность некоторых модельных Ni/ SiO_2 катализаторов в реакции разложения ацетилена при 520 К также образованием малоактивного твердого раствора Si/Ni. Сильное взаимодействие активного компонента с SiO_2 может предотвращать образование углеродных волокон на нанесенных Ni¹⁷¹⁾, Fe¹⁷²⁾ и Pd¹⁷³⁾. Для объяснения этих эффектов Кепинский¹⁶⁹⁾ использует работу Даркена¹⁷⁴⁾ по исследованию системы Fe-Si-C, полагая, что система Ni-Si-C подобна. По¹⁷⁴⁾ наличие растворенного кремния резко изменяет активность углерода в Fe, в результате при неравномерном распределении Si в Fe вполне вероятна ситуация, когда углерод может диффундировать из зоны с его низкой концентрацией (но высокой активностью, обусловленной растворенным Si) в зону с более высокой концентрацией углерода. Этот необычный эффект и приводит по¹⁶⁹⁾ к блокировке потока углерода, объясняющей ингибирование роста волокон. Следует, однако, заметить неоднозначность этого объяснения из-за дискуссионности деталей взаимодействия Ni с SiO_2 . Так, в работах^{192,193)} возможность образования интерметаллических соединений Ni и Si при $T < 1000$ К полностью отрицается, никель по данным этих авторов сохраняет чисто металлическое состояние. В то же время в¹⁹⁴⁾ из результатов дифракции электронов делается вывод об образовании соединения Ni_3Si уже при 850 К. По¹⁹⁵⁾ при 1180 К в катализаторе 20% Ni/ SiO_2 образуется сплав Ni(Si), содержащий около 11% атомн. Si и т.д. Эти примеры приведены как иллюстрация **возможности** радикального влияния носителя на каталитические свойства и, соответственно, образование и рост КВУ.

Влияние многих оксидов исследовано в^{127,175)} Бейкером с соавт., которые подробно изучали роль защитных пленок из SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 и MoO_3 при разложении ацетилена на Ni-Fe сплаве (1:1). Показано, что при $T < 923$ К все оксиды, кроме B_2O_3 , ингибируют образование углерода, выше 923

К эффективности Al_2O_3 и TiO_2 снижается из-за растрескивания и отслаивания защитной оксидной пленки, которая в результате становится проницаемой. При таких температурах углеродные волокна растут на WO_3 , Ta_2O_5 , MoO_3 и SiO_2 , но общий выход углерода и длина волокон резко снижаются, образуются волокна преимущественно в виде полых трубок, что авторы¹²⁷⁾ объясняют в данном случае дефицитом образующегося углерода. По мнению авторов, MoO_3 , WO_3 и Ta_2O_5 снижают растворимость углерода из-за вхождения в состав металлической фазы, а SiO_2 снижает как растворимость так и скорость диффузии углерода, что следует из постоянства кажущейся энергии активации суммарного процесса ($E_a - 130-137$ кДж/моль) в присутствии всех добавок, кроме SiO_2 . Для иллюстрации специфики зауглероживания в системе активный металл - относительно пассивный оксид на рис. 51 дана приведенная Бейкером¹²⁷⁾ схема для случая разложения ацетилена на TiO_2/Ni . В исходном состоянии «а» частицы TiO_2 экранируют часть поверхности Ni . При обработке водородом (б) происходит частичное восстановление TiO_2 до TiO_x , что увеличивает адгезию и приводит к «растеканию» TiO_x по поверхности частиц металла (или фольги из Ni). В этом случае образуется сплошная защитная пленка (г), полностью экранирующая поверхность Ni . Разложение этилена происходит на поверхности пленки TiO_x с образованием «аморфного» углерода (кокса) по консеквативной схеме¹⁾. Однако, окисление этой пленки (е) из-за уменьшения адгезии сопровождается образованием частиц TiO_2 , теперь экранирующих уже только часть поверхности Ni . В результате последующее введение углеводородных газов приводит к их разложению преимущественно на активной поверхности Ni с образованием волокон (рис. 51в). Вклад составляющей реакции на поверхности TiO_2 может быть пренебрежимо малым. Та же ситуация «в» возникает и при разложении углеводородов на поверхности данной системы в ее исходном состоянии (переход а \rightarrow в). Следовательно, состояния «а» и «е» в принципе идентичны. На фрагменте «д» показано развитие ситуации при повышении температуры, когда дополнительно возможно осаждение части кокса на оксидной поверхности по консеквативной схеме, а также осаждение пироуглерода, образующегося в газовой фазе по некаталитическим механизмам.

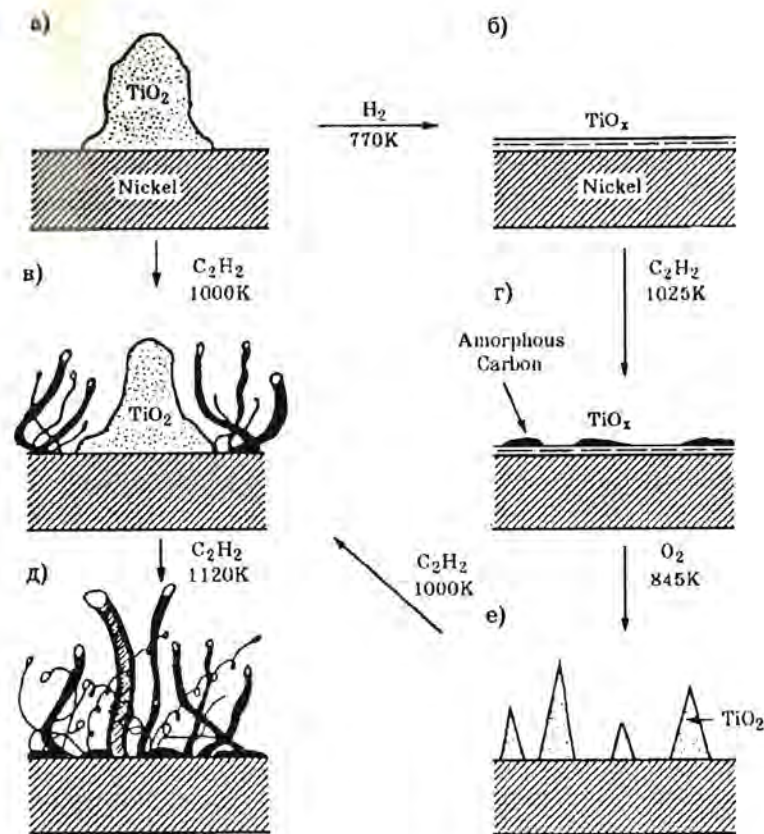


Рис. 51 Схема зауглероживания в системе TiO_2/Ni по¹²⁷⁾.

Приведенная на рис. 51 принципиальная схема может быть распространена и на другие металл-оксидные системы, включая ситуации, когда оксид является носителем металлического катализатора или диспергатором в высокопроцентных металлических катализаторах. Важнейшее значение здесь имеет возможность перехода типа а \rightleftharpoons б (а = е), связанных с соотношением работ адгезии и когезии в бикомпонентной системе (см. уравнение (115) в разделе 5.1.4.).

В¹⁴⁹⁾ исследованы углеродные осадки (КВУ), образующиеся в реакции гидрориформинга *n*-бутана при 673-953 К на $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

и /MgO катализаторах с близким исходным содержанием и дисперсностью (для Ni/Al₂O₃ размер частиц Ni 15.3 нм по хемосорбции H₂ и 20.6 нм по результатам рентгенофазового анализа, для Ni/MgO, соответственно, 22.9 и 19.5 нм). По данным ЭМ, обнаружено три типа углеродных осадков: а) моноволокна, б) полые трубки и в) «жемчужины» типа показанных на рис. 50 д. При этом на Ni/Al₂O₃ при T < 873 К образуются преимущественно КВУ типа «а», а при более высоких температурах - типа «б» и «в». Для Ni/MgO аналогичное изменение морфологии происходит при T = 773 К, т.е. при температуре, на 100° меньшей, что указывает на более высокую скорость коксования n-бутана. Авторы объясняют этот эффект разными температурными диапазонами реконструкции частиц металла, что обусловлено его взаимодействием с носителем.

Радикальные изменения морфологии КВУ, получаемых из ацетилена при 1138 К на NiFe катализаторах, допированных малыми количествами W или тантала^{10,127} уже отмечались выше при рассмотрении типов КВУ на рис. 50. Добавки W приводят к морфологии типа д₂ с образованием тонких вторичных волокон в результате спонтанного дробления катализатора на вершине «первичного» волокна, а добавки тантала - к периодическому откалыванию малых фрагментов катализатора от основной частицы с утоньшением «ствола» образующейся «елочки» (схема д₁ на рис. 50).

Большое внимание последнее время привлекают медно-никелевые сплавы^{176-183,142}. Понец¹⁷⁷, исследовавший их каталитические свойства по 40 реакциям, обнаружил, что в одних случаях введение меди мало изменяет активность, в других (паровой риформинг, реакция Будара и др.) активность снижается на 2-3 порядка, что связано с сегрегацией сплава в условиях реакционной среды на участки с активной и малоактивной поверхностью¹⁷⁷⁻¹⁷⁹.

В¹⁸⁰⁻¹⁸¹) впервые описана характерная «спрутообразная» морфология КВУ (см. рис. 50, г₅), полученных при разложении CH₄ при 750 К на CuNi сплавах с содержанием меди более 80% масс., при меньших содержаниях Cu образовывались обычные моноволокна. В^{142,180,181}) аналогичная морфология получена на таких сплавах в реакции диспропорционирования СО. По¹⁴²) реконструкция частиц катализатора в условиях реакции приводит

к сегрегации и фасетированию с образованием чередующихся участков, соответствующих поверхности граней Ni (110) и (100), на которых углерод образуется, и граней (111) и (311), на которых углерод выделяется, в некотором диапазоне концентраций компонентов сплава увеличение доли Cu приводит к увеличению числа «щупалец» и уменьшению их диаметра, но запресельные содержания меди препятствуют реконструкции, в результате активность катализатора падает. Эти общие положения конкретизированы в работах^{182,183}) на примере КВУ из C₂H₄; часть результатов представлено на рис. 52.

Показан выход углерода β (г С/г катализатора) и удельная поверхность КВУ в зависимости от состава CuNi сплава (для

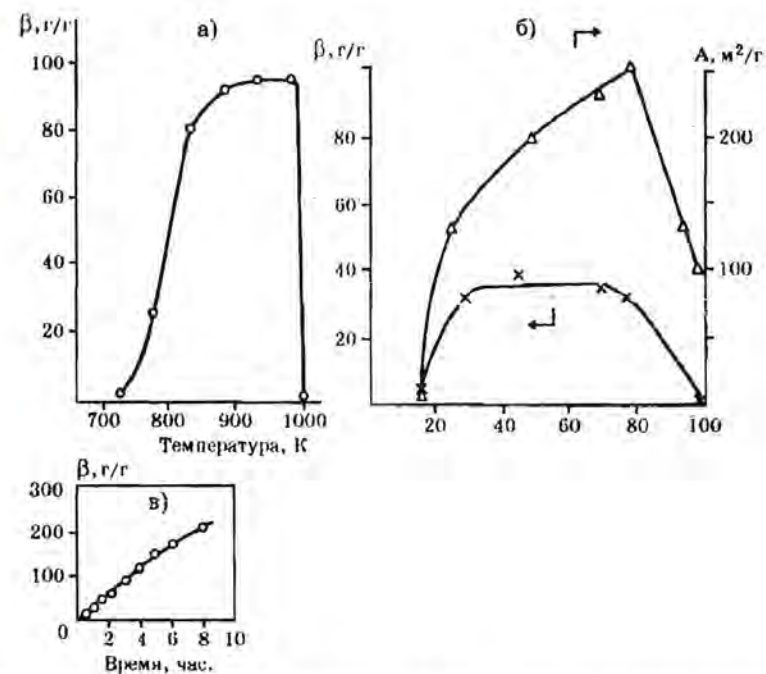


Рис. 52. Образование и характеристики КВУ из этилена на CuNi сплаве по данным^{182,183}): а) выход КВУ в зависимости от T (катализатор CuNi = 3/7); б) влияние содержания Ni на удельную поверхность и выход углерода (продолжительность эксперимента - 1.5 часа, 873 К); в) скорость образования КВУ на катализаторе состава CuNi = 2/8, 873 К).

условий разложения C_2H_4 при 873-923 К), а также зависимость выхода β от температуры для катализатора состава $CuNi = 3/7$. Видно, что выход углерода максимален в диапазоне 873-923 К, но при дальнейшем повышении температуры резко снижается (а понижение температуры восстанавливает активность катализатора). Оптимальный с точки зрения выхода КВУ состав катализатора в данном случае соответствует диапазону $Cu:Ni$ от 5:5 до 2:8, в этом же диапазоне могут быть получены КВУ с максимальной удельной поверхностью - 250-280 м²/г. Из сопоставления результатов для сплавов и чистого Ni следует, что использование вместо чистого никеля сплава $CuNi$ оптимального состава почти в 3 раза увеличивает как выход углерода β , так и величину удельной поверхности КВУ. А образование КВУ на чистой меди из CO по¹⁸¹ начинается лишь при $T > 1000$ К.

Совокупность этих результатов показывает, что состав катализатора, определяющий условия получения и свойства КВУ, может существенно изменяться из-за взаимодействия с носителем и другими компонентами, довольно инертными в чистом виде.

Состав катализатора подвергается изменениям и при взаимодействии с примесными компонентами газовой среды. Так, в^{184,185} показано, что некоторые соединения серы ингибируют образование КВУ на Fe, а по¹⁸⁶ при покрытии поверхности Ni серой на 70% и более вместо моноволокон образуется КВУ с «спрутообразной» морфологией типа описанной выше. Этот эффект по¹⁴² может быть объяснен дополнительной реконструкцией поверхности катализатора, а по^{127,183} - изменением механизма каталитической реакции. По⁹ переход к «спрутообразной» морфологии на Ni в реакции диспропорционирования CO возможен и при больших парциальных давлениях H_2 . Известно^{1,183}, что H_2 может как промотировать, так и ингибировать реакцию, приводящие к углеобразованию. Промотирующий эффект по¹⁸⁸ связан с способностью водорода разлагать карбиды или препятствовать покрытию активной поверхности углеродом¹⁷⁶, а ингибирующий эффект может проявляться через снижение концентрации активных центров, реакций дегидрогенизации^{189,190}. Поэтому существует некоторая критическая (оптимальная для углеобразования) концентрация H_2 , которая например, для рассмотренной в¹⁸³ ситуации близка его 50% со-

держанию в газовой смеси. По результатам многих работ КВУ на Ni из CH_4 образуется при 773-923 К, но по¹⁸⁷ это обусловлено использованием недостаточно очищенного (технического) метана. На высокочистом CH_4 образование КВУ на Ni начинается лишь при 1173 К, недавно этот результат подтвержден в¹⁸³.

Существенной является также процедура получения катализатора, определяющая эволюцию предшественников активных центров, окончательно формирующихся (и продолжающих изменяться) в условиях реакции¹²⁴⁻¹²⁷. Так, по приведенным в¹²⁵ данным из диссертации мисс Бенисард, варьирование состава солей, использованных для получения катализатора на основе Fe, позволяет изменять средний диаметр и длину волокон КВУ в 1.5-2.0 раза (получение из смеси $CH_4:H_2 = 30:70$ при 1423 К). Почти тот же диапазон изменений достигается и при варьировании лишь условий предобработки одного и того же свежесажженного катализатора (обработка сразу в реакционной среде, предобработка в H_2 при 1223 К и др.). Бейкер с соавт. в¹⁹¹ описали эффект повышения активности Fe катализатора на порядок после его обработки парами воды при 973 К (эффект связан с изменениями фазового состава катализатора, см. также в¹²⁷). В целом влияние условий приготовления и дальнейшая эволюция при дополнительных обработках и, наконец, в условиях реакционной среды - достаточно общее правило для многих гетерогенных катализаторов^{196,197}, требует тщательного анализа в каждом индивидуальном случае, что, естественно, выходит за рамки данной работы.

Кратко остановимся на вопросах, связанных с дисперсностью катализатора. Хотя в литературе и описаны корреляции между дисперсностью активного компонента в исходном катализаторе и, например, диаметром волокон КВУ, в целом к таким корреляциям можно относиться скептически, т.к. образование КВУ, как правило, сопровождается процессами спекания и редиспергирования катализатора на фоне реконструкционных преобразований при формировании и дальнейшей ограниченной «жизни» активных центров. В то же время размер (диаметр) «первичных» волокон КВУ явно связан с размером частиц катализатора в «зоне роста». Так, по¹⁸² при разложении CH_4 на $CuNi$ катализаторах при 1173-1273 К с исходным размером частиц ~1 мкм средний размер частиц катализатора в волокнах КВУ изме-

нялся в диапазоне 25-100 нм; при разложении CH_4 , бензола, и пропан-бутановой смеси в¹⁷⁾ при 770-870 К на Ni - в диапазоне 10-100 нм с максимумом распределения в области 10-17 нм; по¹⁴⁷⁾ при разложении смеси CO/CO₂ на Fe/C катализаторах при T < 770 К размер активных частиц катализатора в волокнах 13-200 нм, при T > 770 К - 90-500 нм и т.д. Результаты работ^{124-127,148-150)} позволяют полагать, что в ходе диспергирования катализатора происходит «самоотбор» частиц оптимального размера, активных в данных реакционных условиях. Частицы существенно меньшего размера при этом блокируются углеродом из-за того, что их поверхность образована гранями с высокими индексами, более прочно фиксирующими углерод, другие возможные причины - чрезмерно низкая (из-за размерных эффектов) температура разложения промежуточных карбидов¹²⁵⁾ или малый размер «зоны выделения» углерода, приводящий к чрезмерному искривлению графитоподобных слоев - см. подробнее раздел 5.2.3. и в¹⁵⁶⁾. В свою очередь, частицы с размерами, превышающими оптимальный диапазон, малоактивны из-за большого диффузионного сопротивления при отводе углерода из зоны его образования. Это по^{146,147)} приводит к их дезактивации с образованием морфологии типа «жемчужница» (см. рис. 50) или более позднему включению в процессы роста КВУ - после соответствующего диспергирования до частиц с оптимальными в данных реакционных условиях размерами.

На рис. 53 показана схема диспергирования катализатора, подобная описанной Сакко с соавт.¹³⁴⁾, но с дополнительным акцентированием объемных изменений, связанных с карбидообразованием. На рис. 53 а и б иллюстрируются начальные стадии: каталитическое разложение углеродсодержащих на исходной доступной поверхности (на примере реакции диспропорционирования CO) и диффузия углерода в объем с образованием карбидоподобных соединений (б, в). Остановимся подробнее на образовании карбидов.

Реакция $x\text{Me} + \text{C} = \text{Me}_x\text{C}$ является типичной топохимической (см. раздел 3.6) и сопровождается значительными объемными изменениями. Так, при плотности продукта реакции - карбида Ni₃C $\rho_2 = 7.957 \text{ г/см}^3$ и плотности Ni $\rho_1 = 8.90 \text{ г/см}^3$ расчет по уравнению (78) показывает, что отношение объема конечного продукта (Ni₃C) к исходному (Ni), т.е. коэффициент

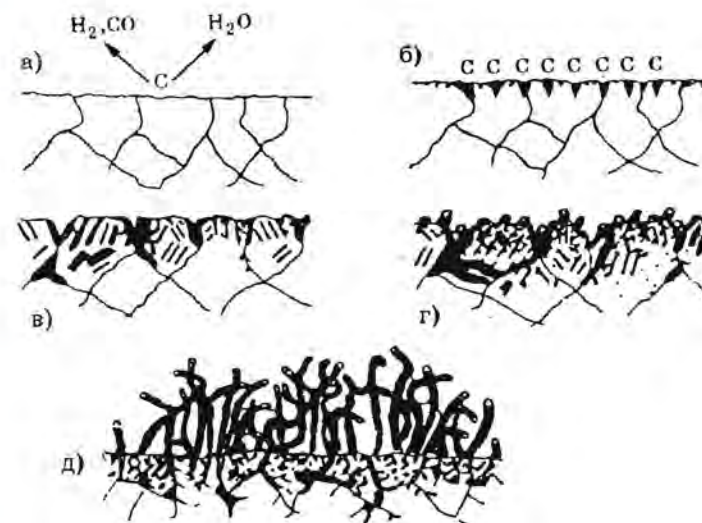


Рис. 53 Схема диспергирования частиц катализатора в индукционный период (частично по¹³⁴⁾).

Пиллинга-Бэдворта $\Delta_n = 1.195$. Аналогичный расчет для реакции образования Fe₃C из Fe ($\rho_2 = 7.4 \text{ г/см}^3$, $\rho_1 = 7.86 \text{ г/см}^3$) дает $\Delta_n = 1.139$. Соответственно, обратная реакция разложения карбида с удалением углерода сопровождается снижением относительного объема в $(\Delta_n)^{-1}$ раз. Кинетика топохимических реакций образования и разложения карбидов Ni₃C и Co₃C с учетом объемных изменений исследована в¹⁹⁸⁻²⁰⁰⁾, энергии активации разложения при 530-630 К находится в диапазоне 200-250 кДж/моль.

Однако, образование стехиометрических карбидов при каталитическом пиролизе углеводородов документировано достаточно однозначно лишь в случае Fe₃C^{1,124)}, а, например, образование Ni₃C остается дискуссионным^{136,137,169)}. Кепинский в¹⁶⁹⁾ при исследовании поведения системы Ni/SiO₂ в ацетилене при 520 К показал, что степень взаимодействия Ni-C существенно зависит от условий предварительной подготовки катализатора - температуры и продолжительности обработки в H₂. Если такую подготовку проводить при 770 К (45 часов в¹⁶⁹⁾), то последующая обработка ацетиленом приводит к трансформации г.н.к.

структуры Ni в гексагональную решетку Ni₃C с подтверждаемым ЭМ-исследованиями диспергированием. (Кепинский объясняет диспергирование механическими напряжениями, возникающими из-за того, что в решетке чистого металла на один атом Ni приходится объем $1.09 \cdot 10^{-2}$ нм³, а в решетке карбида - $1.32 \cdot 10^{-2}$ нм³, соотношение конечного и исходного объемов 1.21, т.е. аргументация и численные оценки практически эквивалентны использованному выше). Однако, предварительная обработка того же катализатора в H₂ при 970 К дает другой результат: в этом случае при взаимодействии с ацетиленом при 520 К г.ц.к. решетка сохраняется, происходит лишь возрастание ее параметра до 0.362 нм, т.е. приблизительно на 3%.

Формирование структуры NiC_x с такими параметрами при обработке Ni-черни ацетилен-водородной смесью при 470 К ранее описано в²⁰¹⁾, эта структура предшествует образованию Ni₃C с соответствующими трансформациями. Структура NiC_x не стабильна вне реакционных условий, но по¹⁶⁹⁾ может быть стабилизирована при образовании тройных систем типа Ni₃C_xMe_y, описанных в²⁰²⁾: Ni₃Al(Ti), GaNi₃C_{0.5}, GeNi₃C_{0.15} и др., которые дают дифрактограммы, подобные полученным в¹⁶⁹⁾ для рассматриваемой системы Ni-C/SiO₂. По экспериментальным данным¹⁶⁹⁾, катализаторы, показывающие при взаимодействии с ацетиленом рефлексы, соответствующие фазе Ni₃C, дают КВУ, а сохраняющие г.ц.к. решетку (с увеличенным параметром) - быстро покрываются слоями углерода и дезактивируются (образуя углеродные покрытия типа е на рис.50).

Таким образом, число экспериментальных фактов и теоретических аргументов, указывающих на образование нестабильных карбидов как необходимого промежуточного звена механизма образования КВУ, весьма велико, хотя вопрос до сих пор остается дискуссионным и требует дальнейших исследований. В свою очередь, даже кратковременное и локальное образование карбидоподобных соединений на индукционной стадии должно вызывать значительные объемные изменения, способствующие диспергированию катализатора. Проведем оценки объемных изменений при образовании нестехиометрических карбидов. Формальные расчеты по уравнению (78) при допущении прямой пропорциональной связи между плотностью «карбида» ρ₂ и процентным содержанием никеля дают значения коэффи-

циента Пиллинга-Бедворта Δ_п: 1.056 для состава Ni₁₀C; 1.112 для Ni₅C, 1.14 для Ni₄C (а также 1.30 для Ni₂C и 1.675 для NiC). С учетом значения модуля Юнга для Ni-2 10^{11} н/м² увеличение объема на 5.6% (или линейного размера на -1.8% - оценки для состава Ni₁₀C) дают расчетную величину давления $4 \cdot 10^4$ атм, что близко пределу прочности Ni.

В результате в зоне осуществления «карбидного цикла» (рис. 53 в,г) с образованием стехиометрических или нестехиометрических «карбидов» возможно самодиспергирование с отрывом частиц катализатора оптимального для данных реакционных условий размера и их уносом в «головках» растущих углеродных волокон (рис. 53 д). Ширина зоны карбидообразования, как уже отмечалось выше, определяется соотношением скоростей образования и распада карбидоподобных соединений, но кроме того, должна существенно зависеть от особенностей индукционного периода и дефектности исходной структуры катализатора. Действительно, диффузия углерода существенно ускоряется на границах двойникования, дислокациях и других дефектах, в окрестностях которых и следует ожидать локальные проявления механизма «карбидного цикла» (рис. 53 в,г,д). Напротив, в идеальном бездефектном монокристалле возможно образование плотной защитной пленки, аналогичной, например, защитной оксидной пленке на поверхности алюминия, которая образуется по аналогичным топохимическим механизмам и предотвращает дальнейшие окисления. В этом плане зависимость углеобразующей активности от условий приготовления катализатора может быть объяснена формированием дефектности структуры катализатора. Это согласуется, например, с экспериментальными данными Томаса²⁰³⁾, по которым скорость коксования на холоднокатанных металлических фольгах существенно выше, чем на отожженных (т.е. менее дефектных). Аналогичные результаты получены в работах¹⁴⁷⁾, отжиг дислокаций в FeNi катализаторах (12 часов при 1073 К в аргоне) снижает скорость коксования в реакции диспропорционирования СО при 723 К в 20 раз, а интенсивное механическое измельчение, сопровождаемое ростом дефектности структуры, увеличивает скорость коксования в 30 раз.

Рассмотрим теперь поведение систем из высокодисперсных частиц, образовавшихся на предварительных стадиях синтеза

катализатора с размерами меньше оптимальных для условий реакции.

Для таких систем в условиях реакции характерно не диспергирование, а укрупнение за счет спекания. Так, например, по¹⁵⁵⁾ средний размер частиц Ni в условиях реакции (CH_4 , 773-873 К) увеличивается от 1-2 нм (размер исходных частиц) до 4-5 нм (размер активных частиц, располагающихся в «головках» растущих нитей).

Спеканию (укрупнению) частиц катализатора способствуют две группы факторов, связанных с насыщением металла углеродом:

1. Внедрение углерода в решетку металла увеличивает параметры решетки, ослабляет межатомные связи. Последнее объясняет возможность реконструкции частиц в структуру, термодинамически более равновесную в условиях реакции. Такая реконструкция охватывает весь объем частиц малого размера и неизбежно связана с переходом атомов металла в высокоподвижное состояние, по крайней мере, на время реконструкции.

В результате этой подвижности одновременная реконструкция нескольких тесно контактирующих частиц может завершиться их слиянием в одну моночастицу, т.е. спеканием. Подобное «реконструкционное спекание» может происходить при температурах, существенно меньших температур обычного термического спекания, где разрыв связей обусловлен лишь термическим воздействием, к которому в рассматриваемом случае добавляется химическое воздействие.

2. Вторая группа факторов связана с значениями локальной пористости упаковки исходных частиц ϵ_i , которая определяет число контактов между частицами n_i (см. уравнение (28), связывающее значения ϵ и n). Отметим, что изложенный ниже подход применим и к достаточно общему случаю, когда под ϵ_i подразумеваются не только поры, а вообще объемная доля пространства, разделяющего частицы или кластеры активного компонента, это пространство может быть заполнено или не заполнено другими компонентами. В участках с малыми локальными значениями ϵ_i (например, плотно упакованные агрегаты из частиц активной фазы катализатора, образовавшиеся в результате разложения карбонатов, нитратов, гидрооксидов или других исходных соединений, использованных при синтезе катализатора), число контактов между частицами велико, одновременное «то-

похимическое набухание» приводит к увеличению контактных площадок между частицами, что в совокупности способствует «реконструкционному спеканию». В свою очередь, увеличение локальной пористости упаковки исходных частиц (высокопористые агрегаты, зоны между агрегатами, катализаторы с относительно малым содержанием активного компонента, объемная доля которого ниже соответствующей порогу перколяции (см. раздел 1.5)), снижает вероятность такого спекания, вместо него при малой прочности индивидуальных контактов «набухание» может приводить к некоторой «раздвижке» частиц с соответствующим разрывом части контактов (и образованием новых), ростом локальной пористости и т.д..

В результате в зонах с плотной упаковкой исходных частиц катализатора происходит их спекание до частиц разных размеров d . Обозначим границы диапазона размеров частиц, активно образующих КВУ в заданных конкретных условиях реакции как d_{\min} и d_{\max} (диапазон размеров активных частиц). В этом случае, образовавшиеся в результате спекания частицы с размерами $d_{\min} \leq d \leq d_{\max}$ выводятся из зоны контакта с другими частицами в головках растущих углеродных волокон.

Схема происходящих в итоге процессов показана на рис. 54: ситуация «а» - исходные металлические частицы катализатора малых размеров, расположенные в участках с разной плотностью упаковки; ситуация «б» - эти же частицы после насыщения углеродом; «в» - частицы катализатора после спекания плотно упакованных участков; «г» - ситуация в начальный момент роста углеродных волокон. Образование и рост волокон, «упирающихся» хвостами в оставшиеся частицы с размерами $d < d_{\min}$ и $d > d_{\max}$ приводит к их смещению и сближению, что в итоге способствует спеканию и дополнительному вовлечению в процесс активного образования КВУ по крайней мере части частиц малых размеров.

Судьба наиболее крупных частиц ($d > d_{\max}$) неоднозначна. Они могут покрываться углеродными отложениями, образуя структуры типа «жемчужина» (рис. 50, е) или диспергироваться в результате топохимических реакций образования и разложения карбидов, соотношение которых может изменяться из-за изменений условий массообмена в ходе текстурных трансформаций вне этих частиц.

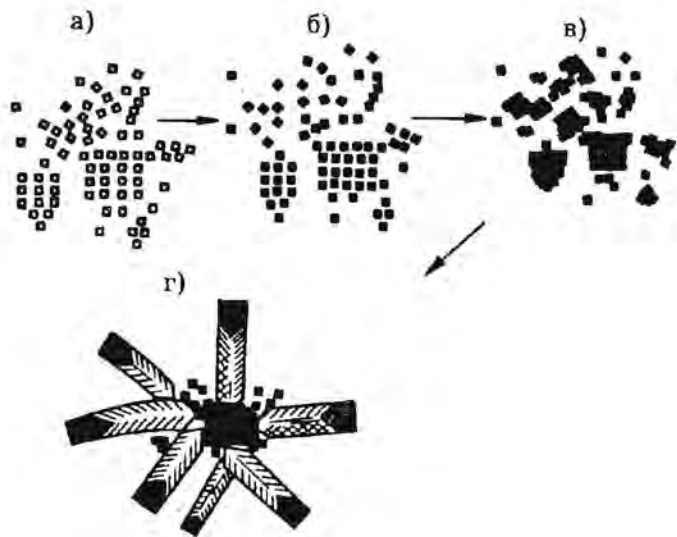


Рис. 54. Схема формирования волокон КВУ в системе высокодисперсных частиц катализатора: а) исходные частицы катализатора; б) частицы катализатора после насыщения углеродом; в) частицы катализатора после спекания; г) начальная стадия роста волокон КВУ.

Вовлечение все новых частиц катализатора обеспечивает постоянство скорости на стационарной стадии. Действительно, приведенные в^{95,147} результаты экспериментов *in situ* показывают, что на стационарной стадии фактически устанавливается баланс между скоростью вовлечения новых частиц катализатора и скоростью их дезактивации. Переход к стадии III связан с преобладанием скорости дезактивации.

Причины дезактивации катализаторов в подобных реакциях не совсем ясны и для их объяснения используются разные гипотезы. Так, по Тиббетсу^{94,96,204} дезактивация обусловлена осаждением на реакционной поверхности катализатора высококонденсированных продуктов пиролиза, образовавшихся в газовой фазе - предшественников частиц сажи. На основе этой гипотезы Тиббетс получил уравнение, удовлетворительно описывающее гистограмму распределения волокон разной длины, образующихся при разложении природного газа на Fe при 1320 К. В²⁰⁴ приведен дополнительный аргумент - использование ка-

тализаторов в виде FeO или Fe с разным исходным распределением частиц по размерам не влияет на форму гистограмм распределения волокон по длине.

Действительно, при $T > 1173$ К происходит образование пироуглерода (ПУ) в газовой фазе по некаталитическим механизмам (см. раздел 4.1). Осаждение ПУ на цилиндрической поверхности волокон приводит к значительному росту их диаметра (пропорционально «времени жизни» в активной зоне реактора). В этих условиях часть ПУ может осаждаться и на активной поверхности катализатора, но дезактивация других катализаторов происходит и при меньших температурах, практически исключая образование ПУ, поэтому гипотеза Тиббетса не может быть универсальной. Кроме того, по данным Ф.Беннисард, приведенным в¹²⁵, которая исследовала КВУ, полученные в близких с Тиббетсом условиях (разложение CH_4 при 1423 К на Fe катализаторах), средняя длина волокон зависит от способа получения катализатора. Гистограммы распределения описывались, по сути, тем же уравнением Тиббетса (доля волокон размера L убывает экспоненциально с ростом L), но выведенным на основе других предпосылок (прекращение роста - случайный процесс, скорость которого пропорциональна доле волокон каждого размера). Механизм роста волокон, прекращающийся при дезактивации, связан по¹²⁵ с плавлением активных компонентов из-за размерных эффектов. По мнению¹²⁵ катализатор активен в жидкоподобной форме, небольшие изменения его поверхностного состава переводят его в неплавкую менее активную форму, которая легко блокируется углеродом.

Результаты ЭМ исследований³⁵, приведенных *in situ*, показывают, что дезактивация сопровождается: а) полной блокировкой частиц катализатора углеродом (эффект капсулирования, впервые описанный, по-видимому, в¹⁶²) или б) исчезновением частиц из «головки» растущей нити.

При высоких температурах блокировка может быть связана с осаждением ПУ по Тиббетсу, а в более широком диапазоне - накоплением других сорбирующих из газовой фазы примесей или какими-либо флуктуационными процессами. Флуктуации могут быть связаны, например, с реконструкцией частиц в малоактивную форму при локальных изменениях состава окружающей среды, обусловленных изменениями газового массового

на в результате текстурных изменений. Соответственно, альтернативное объяснение может быть основано на постепенном уменьшении размеров активных частиц катализатора в результате потери части компонентов из-за их интеркаляции в наиболее упорядоченные участки волокна КВУ или отщепления отдельных фрагментов¹⁵⁵). В этом случае к дезактивации приводит уменьшение размера до $d < d_{\min}$.

В любом случае рост волокон КВУ в результате перемещений «головки» волокна с частицей катализатора - это сложный динамический процесс, определяемый противоборством факторов, как способствующих, так и препятствующих росту волокон^{17,124,133}). Так, при получении КВУ в условиях стационарного или виброожиженного слоя на высокопроцентных металлических катализаторах с большим выходом углерода на единицу массы катализатора ($\beta > 50-100$ г/г) КВУ образуется в виде плотных клубков из переплетающихся углеродных волокон¹⁷). Искривление волокон, их сворачивание в клубок обусловлены неравномерным выделением углерода в зоне роста. В частности, сближение «головки» растущего волокна с препятствием (в том числе - с другим волокном) влияет на равномерность подвода реагентов из газовой фазы в «зону роста» и, соответственно, однородность потока углерода через частицу и в зоне его выделения с появлением механических напряжений в волокне вблизи зоны «выделения» углерода. В результате этих напряжений волокно изгибается и гибнет препятствие. Подобному быстрому реагированию на изменение внешних условий способствует короткий путь диффузии из-за малых размеров активных частиц катализатора¹²⁴).

В настоящее время многие детали механизма роста волокон КВУ остаются дискуссионными. Нет, например, полной ясности в механизме, обуславливающем перемещение частицы катализатора, окруженной «пояском» из графитоподобных слоев, даже при образовании коаксиально-конических углеродных структур^{124,133,207}). Еще менее понятен детальный механизм смещения частиц при образовании коаксиально-цилиндрических углеродных слоев¹²⁴). Для иллюстрации подобных сложностей на рис. 55 приведены ЭМ снимки из работы¹⁴⁴), где исследовались продукты реакции диспропорционирования СО на FeCO (50:50) катализаторе при 673 К.

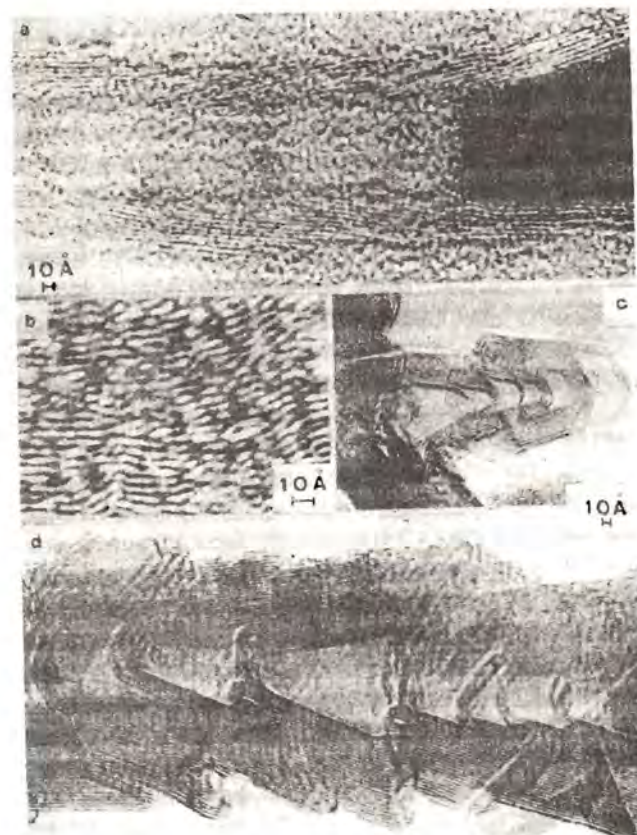


Рис. 55 Электронно-микроскопические снимки углерода, полученные в¹⁴⁴) на FeCO катализаторе (разложение СО при 673 К): а, в - после зауглероживания, с, d - после отмычки металлических компонентов в HCl и термообработки при 3173 К в инертной среде.

Здесь на снимках «а» и «б» показаны непосредственно продукты реакции, а на снимках «с» и «d» - продукты их дополнительной обработки в HCl с последующей термообработкой при 3170 К. Кислотная обработка привела к удалению металла, а дополнительная высокотемпературная, увеличив упорядоченность углеродных слоев, позволила более контрастно выявить их ориентацию на мезотекстурном уровне. Из этих снимков следует, что перемещение частиц катализатора происходит скачка-

ми. Скачки, по-видимому, связаны с механическими напряжениями, возникающими в результате роста углеродных слоев, возрастающими до некоторых критических значений, после чего происходит «выталкивание» частиц. Альтернативное объяснение может быть основано и на допущении пластификации (ожигения) частицы с повторным отверждением и реконструкцией структуры после акта «выталкивания». В любом из этих случаев вероятность «выталкивания» связана с характеристиками адгезионного взаимодействия на границе металл-углерод, т.е. возможными изменениями поверхностного состава катализатора.

Исчезновение частицы из головки растущей нити (т.е. действие механизма «б») еще менее однозначно (если исключить возможность ее отделения в условиях подготовки к ЭМ-измерениям). По⁹⁷⁾ этот механизм связан с постепенным «растворением» (интеркаляцией) металла в образующиеся турбостратные слои углерода, по-видимому, до некоторых критических размеров, резко интенсифицирующих «растворение». Уменьшение размера в таких случаях может сопровождаться и реконструкцией поверхности частицы с ее быстрой каплеюющей^{125,206)}. Наконец, при изменении размеров или только состава возможно плавление частиц и перенос их по механизму спонтанного перемещения смачивающей жидкости (см. раздел 5.1.3) в объем полый трубки. В то же время плавление с «выталкиванием» частиц из углеродных волокон как «капель» несмачивающей жидкости может сопровождаться дальнейшим развитием зауглероживания, возможно, с искривлением формы нити, образованием дендритов и т.д..

Деактивация катализаторов, выделяющих углерод по экстремальным механизмам, также может быть объяснена изменениями поверхностного или объемного состава катализатора с соответствующими изменениями условий отложения углерода или его отвода из зоны образования (альтернатива - эффекты, связанные с изменением размера). В целом стадия деактивации требует дальнейших углубленных исследований, в том числе учитывающих возможность комплексного действия ряда факторов и механизмов. Отметим подобную неоднозначность причин деактивации металлических катализаторов и в обратной реакции - газификации углей и коксов, где часто используются те же катализаторы и подобные альтернативные объяснения^{3,4)}.

5.2.3. Структурные характеристики «каталитического углерода»

Современные методы электронной микроскопии высокого разрешения в сочетании с точечными микродифракционными измерениями дают богатую информацию о структурных и текстурных характеристиках образующегося углерода на различных уровнях его строения^{6,10,124,142-150,122)}. Один из характерных примеров был показан на рис. 55а, где видны углеродные слои, ориентированные вокруг поверхности частицы металла в зоне осаждения углерода. При большом увеличении (рис. 55б) явно видно волнистое строение и дефектность этих слоев, наличие границ двойникования и зигзагообразных стыков. Применение дифракционных методов выявляет двумерную упорядоченность (2-Д структуру по¹⁴⁴⁾) карбеновых слоев с эффективным диаметром в 10-15 гексагонов, упакованных в пачки из 2-3 слоев с гораздо меньшей 3Д упорядоченностью.

Подобные детальные исследования углерода, полученного разложением CO и CO₂ на FeCo, FeNi и Ni катализаторах^{144-146,132,133)} показывают, что при осаждении в области температур до 675 К сначала образуется «аморфный» углерод, состоящий из отдельных 2Д упорядоченных карбенов размером ~10 нм, сгруппированных в приблизительно параллельные волнистые слои. Средняя величина межслоевого расстояния $d_{002} = 0.342$ нм, что соответствует турбостратной структуре. Повышение температуры осаждения приводит к росту размеров графенов, а при $T > 773$ К значения d_{002} снижаются до 0.338 нм, что свидетельствует о развитии 3Д упорядоченности. Дополнительная термообработка при 1773-2273 К не приводит к существенным изменениям, но при $T > 2273$ К происходит быстрое удаление «замороженных» дефектов и границ двойникования, слои распрямляются, становятся гладкими и более совершенными на довольно больших расстояниях (рис. 55д). Однако, значения d_{002} остаются на уровне 0.338-0.339 нм и далее не изменяются во всем исследованном температурном диапазоне вплоть до 3173 К.

Отсутствие полной графитизации по⁹⁾ обусловлено исходным строением: наличием крупных зиг-загов на мезотекстурном уровне (3Д текстура) и довольно высокой начальной 2Д упорядоченностью. В результате слои становятся жесткими на начальном этапе графитизации и далее не могут трансформироваться.

Подобное повышение структурной упорядоченности с ростом температуры синтеза и, одновременно, практическая невозможность полной графитизации при высокотемпературной обработке, подтверждены многократно многими исследователями на разных системах, см. например,^{95-99,124,132,144,146}). В общем случае неполная графитизация обусловлена кривизной углеродных слоев в волокнах^{124,97,207}). Предельное искривление центральной части волокон с коаксиально-цилиндрической структурой (КЦ) - одна из причин образования полого канала вдоль оси волокна и разупорядоченного углерода вблизи этого канала. Действительно, искривление базисных графитоподобных слоев до цилиндрической, конической или другой «неплоской» формы деформирует углы между связями и сопровождается напряжениями, ростом химического потенциала и, соответственно, активности (равновесной растворимости). В результате градиент концентраций, обеспечивающий перенос углерода из «зоны образования» в «зону осаждения», с ростом кривизны поверхности углеродных слоев должен снижаться (в пределе достигая нулевых или даже отрицательных значений у оси волокна с КК структурой). Подобным образом объясняется и низкая активность частиц катализатора за пределами малого размера.

Оберлин с соавт.⁹⁷) при исследовании методами ЭМ высокого разрешения и точечной электронной дифракции волокон, полученных разложением C_6H_6 при ~ 1270 К, прямо обнаружили понижение степени упорядоченности по мере перемещения по радиусу волокна от периферии к центру. После термообработки при $T > 2800$ К величина d_{002} для внешних слоев оказалась равной 0.336 нм, что соответствует графиту, а центральная зона сохраняла турбостратную структуру, здесь кривизна слоев препятствовала образованию достаточно протяженного 3Д-порядка.

Независимое доказательство структурной неоднородности волокон КВУ получено Бейкером с соавт.^{99,159}), которые показали, что центральная часть волокон окисляется намного быстрее, чем периферийная. В¹⁵⁶) приведены результаты детальных исследований графитизируемости волокон КВУ разного диаметра. Волокна получали из бензола на Fe-катализаторе, для исследования отбирались образцы с диаметрами $100-500$ нм, которые обрабатывали в аргоне при $2300-3300$ К. Кроме ЭМ вы-

сокого разрешения и дифракционных методов, в этой работе использована также интеркаляция хлоридов Cu, Fe, Co и Mn в волокна, предварительно обработанные при 3123 К, как дополнительный метод анализа структурного совершенства, т.к. интеркаляция весьма чувствительна к степени упорядоченности графита и резко тормозится при наличии дефектов и различных структурных несовершенств²⁰⁷). Оказалось, что для исходных КВУ малого диаметра (1273 К) величина $d_{002} = 0.352$ нм, для толстых волокон $d_{002} = 0.345$ нм, после термообработки при 2273 К величина d_{002} тонких волокон не изменилась и снизилась до 0.338 нм лишь после 3273 К (при $L_c = 30$ нм), при этом для волокон наибольшего диаметра $d_{002} = 0.336$ нм. Анализ этих результатов по уравнениям (6-8) (см. раздел 1.2) в сочетании с результатами, полученными другими использованными в работе методами, позволил показать, что графитизация начинается у внешней поверхности и развивается к центру. Волокна после обработки при 3123 К состоят из ограниченного полиэдрического покрова и турбостратной сердцевины в виде цилиндрической полой трубки. Для сердцевины величина $d_{002} = 0.344$ нм, для периферии - 0.335 нм. Двухфазная природа относительно тонких волокон подтверждается интеркаляционными исследованиями, при которых окристаллизованные зоны «раздуваются» в результате интеркаляции хлоридов и отделяются от турбостратной «сердцевины». Предложена модель процессов графитизации волокон разного диаметра, согласно которой волокна с диаметром до 10 нм не графитизируются, а диаметром более 100 нм - полностью графитизируются с переносом атомов углерода из турбостратной зоны в кристаллическую за счет разницы значений химических потенциалов. В результате «тонкие» волокна сохраняют цилиндрическую форму, «толстые» переходят в полиэдры с одновременным значительным уширением полого канала.

Наконец, недавно опубликована работа Джейгара с соавт.²⁰⁸), с результатами прецизионных ЭМ, электроннографических и численных (модельных) исследований структуры тонких первичных углеродных волокон, полученных при 1373 К. Исследовано 4 волокна, наиболее тонкое (образец А) имело сердцевину диаметром $D_{cu} = 6.5-8.5$ нм, окруженную всего 3 углеродными слоями, наиболее «толстое» (образец Д) имело сердцевину диа-

метром 3 нм, окруженную 10 слоями. Анализ базировался на сопоставлении экспериментальных графиков снижения интенсивности дифракции в направлении [0001] (по нормали к оси волокна) с рассчитанным для трех моделей, где модель 1 представляла структуру волокна в виде коаксиальных цилиндрических слоев с атомной упаковкой, скоррелированной для соседних слоев, модель 2 - в виде одного непрерывного слоя, свернутого в свиток, модель 3 - в виде нескоррелированных турбостратных цилиндрических слоев. Наилучшее согласие расчета и эксперимента получено для модели 3, расчетная величина параметра d_{002} для образца А равна 0.330 нм и образца Д - 0.338 нм. Для образца С с еще меньшим диаметром сердцевины $d_{002} = 0.343$ нм, т.е. степень упорядоченности в тонкостенных первичных углеродных трубках в большей степени определяется диаметром сердцевины, чем внешним диаметром первичного волокна.

Дальнейший прорыв в исследованиях структуры графитоподобных слоев большой кривизны следует ожидать в связи с интенсивными работами по углеродным нанотрубкам (УНТ), получаемыми при испарении графита в вольтовой дуге одновременно с фуллереном (см. раздел 1.1). Такие трубки состоят из 2-50 коаксиальных цилиндрических слоев с диаметром цилиндрической полости 1-6 нм и межслоевым расстоянием ~0.34 нм²⁰⁹). Детальный механизм образования УНТ не совсем ясен, но по сообщениям^{210,211}) может быть связан с каталитическим действием Fe, Ni, Co, которые находят как примеси к УНТ, а специальное их введение в графит увеличивает выход УНТ. Отсутствие катализатора в «головке» УНТ может свидетельствовать об экструзионном механизме роста, а наличие «шапки» фуллеренового типа, состоящей из колец C_6 и C_5 - о специфическом механизме стабилизации углеродных трубок большой кривизны. Среди работ в этом направлении отметим недавние сообщения об эффективном синтезе «луковичных» фуллеренов из микрокристаллических алмазов, получаемых взрывным методом^{212,213}).

5.2.4. Типичные текстурные характеристики КВУ

Начнем с микротекстуры КВУ, которая существенно зависит от принципиальной схемы их синтеза, решения проблемы

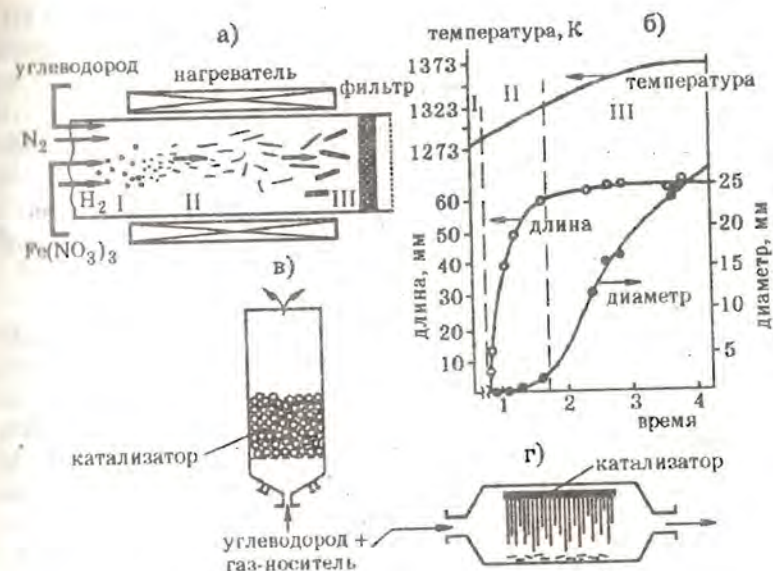


Рис.56. Варианты технологических схем получения КВУ: а - в потоке; в - в кипящем или виброожиженном слое; г - в потоке, обдуваемом пластиной, слой или фольгу с катализатором; б - схема изменения длины и диаметра волокон КВУ на стадиях I-III (I - индукционный период, II - роста первичных волокон (их удлинения), III - роста вторичных волокон (их утолщения), сверху показан профиль изменения температуры во времени или по длине реактора (по²⁰²).

объемных изменений в ходе роста КВУ. На рис.56 показана полунепрерывная или непрерывная схема синтеза, предложенная в 1985 году Эндо и Шиката²¹⁴) (цитируется по²⁰⁷).

По этой схеме в головную часть реактора вводится «предшественник» катализатора, например, в виде распыленной суспензии $Fe(NO_3)_3$ или органометаллического соединения (например, ферроцена) с одновременной подачей потока исходных углеводородов, водорода и инертного газа-разбавителя. В головной части реактора происходит быстрая сушка суспензии, разложение, восстановление и карбидизация катализатора до высокодисперсных частиц (размер определяется концентрацией суспензии, температурой и продолжительностью «индукционного» периода). В зоне II реактора происходит образование первич-

ных волокон по интрузионному механизму роста, в зоне III - образование вторичных волокон за счет утолщения первичных при покрытии их поверхности пироуглеродом. На рис. 56б показаны типовые изменения длины и диаметра волокон на этих стадиях, зависящие, кроме всего прочего, от температурного профиля по длине реактора (показан на рис. «б» сверху для случая разложения CH_4 или C_6H_6 на Fe катализаторе). Конечная макротекстура КВУ, полученных таким способом - рыхлая случайная упаковка волокон, собираемых с помощью фильтра или циклона.

На рис. 56 в показана принципиальная схема получения КВУ в реакторе с подвижным (кипящим, псевдоожиженным и др.) слоем заранее сформированных частиц катализатора. Возможность взаимного перемещения частиц катализатора (и образующихся волокон) обеспечивает сохранение достаточно низкого гидравлического сопротивления слоя, что особенно важно в условиях значительных объемных изменений при больших выходах КВУ на единицу массы исходного катализатора. Конечная макротекстура КВУ в этом случае - плотные клубки из переплетающихся волокон.

На рис. 56 г показана схема получения КВУ в виде длинных прямолинейных волокон, образующихся при обдувании реакционной смесью металлической пластины или катализатора на малопористой подложке. В⁹⁴⁾ описаны волокна длиной до 25 см, полученные таким методом при разложении CH_4 на Fe при 1273 К (диаметр первичных волокон ~ 15 нм, вторичных - до 10 мкм).

Наконец, различные углерод-минеральные композиции могут быть получены при выращивании КВУ в пористом пространстве матриц, содержащих металлические активные компоненты, этот вариант рассмотрен ранее в разделе 5.1.2.

Мезотекстура КВУ определяется диаметром и плотностью упаковки волокон, которые, в свою очередь, определяются диффузионной доступностью и скоростью зауглероживания в стационарном периоде. Здесь следует отметить, что исследованиям мезо- и макротекстуры КВУ до недавнего времени уделялось мало внимания, что обусловлено направленностью большинства исследований на использование КВУ в качестве конструкционных материалов или материалов для электроники⁶⁾.

Тем не менее, ряд текстурных и адсорбционных характеристик разнообразных КВУ был уже приведен в предыдущих разделах, среди еще не рассмотренных результатов отметим работы^{17,117,118,205,215)}. В²⁰⁵⁾ проведено обширное исследование свойств углеродных волокон, полученных при 723-973 К разложением различных смесей CO/H_2 на двух массивных железных катализаторах с начальными значениями удельной поверхности A_0 до $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Предельное содержание углерода β превышало $120 \text{ г}/\text{г}$, диаметр волокон изменялся преимущественно в диапазоне $100 \pm 50 \text{ нм}$, длина - до десятков мкм. Перед адсорбционными исследованиями волокна отмывались от катализатора кислотами, комплексные исследования включали ЭМ, рентгеноструктурный анализ (определение d_{002} и L_c), измерения электропроводности и удельной поверхности ($A_{БЭТ}$ по N_2 при 77 К). Оказалось, что степень структурной упорядоченности полученных в этих условиях КВУ с ростом содержания H_2 в смеси и температуры проходит через максимум, оптимальная концентрация $\text{H}_2 \sim 20\%$.

В таблице 34 приведены некоторые результаты²⁰⁵⁾, полученные для смеси, содержащей $99.8\% \text{ CO} + 0.8\% \text{ H}_2$ при 800 К. Образцы этой серии не отмывались от железа, поэтому дополнительно приведены значения поверхности $A_p = A(1+\beta)/\beta$, отнесенной к массе углерода.

Эти значения являются достаточно типичными, максимальная степень кристалличности ($L_c = 280-282 \text{ \AA}$, $d_{002} = 3.363 \text{ \AA}$)

Таблица 34. Некоторые структурные и текстурные характеристики угольных волокон, полученных в²⁰⁵⁾ на железных катализаторах при разложении CO .

β г углерода г катализ.	L_c нм	d_{002} нм	A $\text{м}^2/\text{г}$	Отнош. С/Н (атомн.)	A_p $\text{м}^2/\text{г}$
0.9	1.45	0.3365	83	8.5	175.2
9.2	12.4	0.3370	110	25.3	121.9
20.5	11.0	0.3374	117	18.5	122.7
33.9	9.4	0.3383	131	16.3	134.8
46.3	9.7	0.3384	143	17.3	146.1
68.7	8.7	0.3384	144	18.2	146.1

получена при 873 К и 19.9% H_2 или 903 К и 39.8% H_2 , максимальная величина удельной поверхности - 170-172 m^2/g при 800-850 К и 65.9% H_2 .

Углеродные волокна с близкими текстурными характеристиками описаны в²¹⁵⁾ (получены разложением СО при 673 К на тонко-диспергированном металлическом железе). По данным электронной микроскопии, размер волокон 50-100 нм, рассчитанная из изотерм адсорбции азота суммарная поверхность $A_{\text{бэт}} = 145 m^2/g$ (из них до 7% составляла поверхность железа, оцененная по хемосорбции СО). Отсутствие гистерезиса на изотермах адсорбции азота свидетельствует и об отсутствии мезопор с размерами 2-100 нм. Рассчитанный из удельной поверхности средний размер волокон -1.3 нм существенно ниже размеров, полученных методом ЭМ, различия могут быть связаны с наличием небольшого объема микропор, или крупных трещин и шероховатостей на поверхности угольного волокна.

В¹⁶³⁾ исследованы спиралевидные формы углерода (типа показанных на рис.4), также полученные при разложении ацетилена на никеле при 1000 К. Морфология и выход углерода в этом случае очень чувствительны к технологическим параметрам (главным образом - к концентрации и температуре), диаметр получаемых волокон изменялся в диапазоне 25-600 нм, длина - 0.1 - 100 мкм, а величина удельной поверхности (метод БЭТ, адсорбат-ксенон) - в диапазоне 9-153 m^2/g (нижние значения - для плотно упакованных плоских спиралей, верхние - для рыхлых клубков). В¹⁴⁷⁾ при исследовании волокнистого углерода, образующегося в реакции диспропорционирования СО на FeNi сплавах, получены значения удельной поверхности $A = 85 m^2/g$ (осаждение при 670 К), 41.3 m^2/g (при 820 К) и 36.4 m^2/g (при 870 К) - результаты расчетов по точке В изотерм низкотемпературной адсорбции криптона ($\omega = 0.136 nm^2$). При этом отмечено, что значения удельной поверхности практически не зависели от состава газовой смеси, исходной дисперсности сплава и удельного содержания углерода (исследован диапазон 3-25 г С/г Ме).

Наиболее детально адсорбционные, текстурные и структурные свойства ряда КВУ описаны в^{17,116,117,155,218,219)}. Это КВУ, полученные разложением CH_4 при 823 К на высокопроцентных Ni-катализаторах (CFC-1) и Ni-Cu содержащих катализаторах

Таблица 35. Структурные и текстурные характеристики КВУ, полученных из CH_4 при 823 К (по данным^{17,117)}

Образец	β г/г	Структурные характеристики					Текстурные характеристики		
		d_{002} нм	L_c нм	L_a нм	ρ г/см ³	угол α	$A_{\text{бэт}}$ м ² /г	объем мезопор V_o см ³ /г	средн. диаметр пор d нм
CFC-1	140	0.342	6.7	6.0	2.17	45	103	0.22	10-15
CFC-2	250	0.342	7.0	-	2.10	45;90	119	0.37	13
CFC-3	140	0.341	6.5	5.0	2.06	90	226	0.73	13
CFC-4	100	0.342	5.2	6.3	2.00	90	301	0.63	13

(CFC 2-4). Их основные структурные и текстурные характеристики приведены в таблице 35.

Объем мезопор в таблице определен по изотермам адсорбции азота при 77 К (поры с $r \leq 50nm$), но практически те же значения получены и методом ртутной порометрии (РП). Например, для CFC-1 значение V_o , полученные методом РП, равно 0.23 cm^3/g . Средний диаметр пор d рассчитан из десорбционных ветвей изотерм адсорбции азота. Величина α равна углу между осью волокна и плоскостью [0001] графитоподобных слоев, соответственно. CFC-1 имеет КК-структуру, CFC-3 и 4 - КЦ-структуру, CFC относится к смешанному типу.

Гранулы КВУ в виде плотных клубков их переплетенных углеродных волокон получали в условиях виброоживленного слоя. КВУ типа CFC-1 сформирован преимущественно из моноволокон диаметром 30-100 нм и длиной до 10-15 мкм, КВУ типа CFC-3 и 4 имели «спрутообразную» морфологию с двумя максимумами распределения по диаметрам - 120 и 10 нм, длина тонких «щупалец» - до 60 мкм. CFC-2 содержал волокна обоих морфологических типов.

При исследовании КВУ типа CFC-1, полученных на разных Ni-катализаторах¹⁷⁾ оказалось, что текстура довольно слабо зависит от состава и текстуры исходного катализатора, а при $\beta \geq 70-90 g/g$ - и от содержания углерода β . На рис.57а показаны графики распределения объема пор по характерным размерам, полученным методом РП на 3 разных катализаторах и КВУ на их основе при практически одинаковых значениях $\beta \sim 90 g/g$.

Видно, что несмотря на различия текстуры исходных ката-

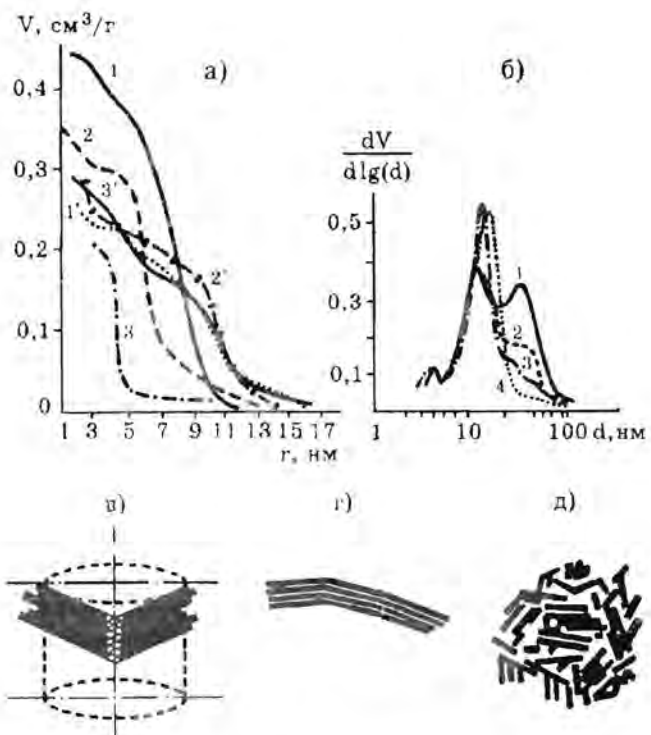


Рис. 57. а - распределение объема пор по характерным размерам для исходных катализаторов (1;2;3) и полученных из них КВУ (1';2';3'); б - распределение пор по характерным размерам для КВУ с разным содержанием углерода $\beta = 24$ г/г (1), 40 г/г (2), 60 г/г (3), 70-160 г/г (4); схемы строения КВУ (в), графитизированной сажи (г) и активированного угля (д).

лизаторов, текстура полученных КВУ практически идентична. На рис. 57б показаны графики дифференциального распределения объема пор по характерным размерам (получены из десорбционных ветвей изотерм адсорбции азота) для одного из этих КВУ при разных значениях β , которые при $\beta \geq 70-90$ г/г полностью совпадают. На ранних стадиях «роста» при малых β КВУ имеют бипористую текстуру, что можно объяснить диспергированием катализатора на ряд относительно крупных фрагментов, трансформирующихся в клубкообразные агрегаты волокон. На этой стадии тонкие поры соответствуют порам в первоначаль-

ных клубках-агрегатах, а более крупные - порам между такими клубками. Дальнейшее диспергирование катализатора и взаимное «прорастание» клубков устраняет крупные поры, КВУ превращается в клубки с однороднопористой самовоспроизводящейся текстурой, которая в основном зависит от температуры и используемого углекислорода.

Практическое постоянство удельной поверхности, пористости и распределения пор по размерам при содержании углерода $\beta \geq 70-90$ г/г - следствие участия в каталитическом процессе активных частиц катализатора с определенным оптимальным диапазоном размеров, что соответствует рассмотренным выше механизмам роста КВУ (см. рис. 53; 54 и механизм искривления волокон при огибании препятствий). Поэтому, например, расчетная пористость CFC-1 $\epsilon = 0.33$, что соответствует плотнейшей случайной упаковке фрагментов из цилиндрических стержней, дальнейшее снижение пористости за счет дополнительного заполнения свободного пространства волокнами требует чрезмерно частых изгибов и поворотов, а также ограничивается возрастающим диффузионным сопротивлением в пространстве между волокнами. В то же время для КВУ с «спрутообразной» морфологией (CFC-3, CFC-4) минимальная пористость $\epsilon = 0.60-0.56$, что также естественно, так как плотная случайная упаковка агрегатов такой формы обязана быть существенно рыхлее. Кроме того, рост «спрутообразных» частиц до момента их взаимного прорастания сопровождается некоторой взаимной раздвижкой. Но средние размеры пор в конечных продуктах - CFC-1 и CFC-3 близки.

В то же время замена метана, например, на C_6H_6 или пропан-бутановую смесь при той же температуре процесса сопровождается заметными текстурными изменениями¹⁷⁾. Так, в случае C_6H_6 в условиях получения CFC-1 получен КВУ с удельной поверхностью A , объемом мезопор V_0 и средним диаметром пор \bar{d} , соответственно, 49.5 м²/г, 0.27 см³/г и 19.4 нм; а на пропан-бутановой смеси $A = 134.5$ м²/г, $V_0 = 0.33$ см³/г и $\bar{d} = 12.7$ нм. Вид катализатора, температура и состав исходных реагентов также существенно влияют на предельный выход КВУ, который в экспериментах^{17,117)} изменялся в диапазоне 90-300 г/г. Эти эффекты также следуют из рассмотренных механизмов образования и роста КВУ.

В таблице 36 приведены некоторые адсорбционные характеристики CFC-1, полученные Жейвот с сотр.¹⁷⁾ газохроматографическим методом в условиях малого (нулевого) заполнения поверхности. В этой таблице G - адсорбционный коэффициент Генри ($\text{см}^3 \cdot \text{н.т.д.} / \text{м}^2$), $-\Delta U$ - начальная теплота адсорбции (кДж/моль) при 298 К и нулевых заполнениях. Для сравнения приведены аналогичные результаты для графитизированной сажи (по данным²¹⁶⁾) и тонкопористого ПУМ Amborsorb XE 340 (по данным²⁰⁷⁾).

Из таблицы 36 видно, что по удельной адсорбционной емкости при «нулевых» заполнениях исследованные КВУ превосходят как графитизированную сажу, так и тонкопористый уголь. Кроме того, из таблицы следует, что для КВУ выполняется последовательность снижения адсорбируемости в ряду аренов: $\text{C}_6\text{H}_6 \gg \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, обратная обычной последовательности для сажи и активных углей²¹⁶⁾. На рис.58 дополнительно приведены зависимости значений G и ΔU от числа атомов углерода n в алканах (от бутана до гептана).

Как и следовало ожидать по²¹⁶⁾, эти зависимости описываются линейными уравнениями, но полученные графики также указывают на гораздо большую селективность КВУ при разделении алканов с n больше и меньше 4-5.

Эти особенности адсорбционных свойств КВУ при малых заполнениях объяснены в^{17,117)} особым строением поверхности (рис.57в), существенно отличающим КВУ от большинства других адсорбентов.

Таблица 36. Адсорбционные характеристики CFC-1, измеренные хроматографическим методом (по¹⁷⁾).

Адсорбат	CFC-1		Графитиз. сажа		Amborsorb XE 340
	G $\text{см}^3 \cdot \text{н.т.д.} / \text{м}^2$	$-\Delta U$ кДж/моль	G $\text{см}^3 \cdot \text{н.т.д.} / \text{м}^2$	$-\Delta U$ кДж/моль	G $\text{см}^3 \cdot \text{н.т.д.} / \text{м}^2$
Бензол	$1.8 \cdot 10^{10}$	131.1	$5.9 \cdot 10^1$	42.3	$6.5 \cdot 10^1$
Толуол	$5.4 \cdot 10^6$	76.6	$1.6 \cdot 10^1$	48.3	$3.2 \cdot 10^3$
Фенол	$1.4 \cdot 10^4$	38.2	$8.1 \cdot 10^2$	52.0	-
Циклогексан	$9.7 \cdot 10^5$	82.3	$1.9 \cdot 10^1$	37.6	-
Гексан	$9.0 \cdot 10^{10}$	139.3	$1.0 \cdot 10^1$	43.4	$1.9 \cdot 10^5$
Гептан	$8.0 \cdot 10^{14}$	178.0	$5.3 \cdot 10^2$	48.1	$1.8 \cdot 10^6$

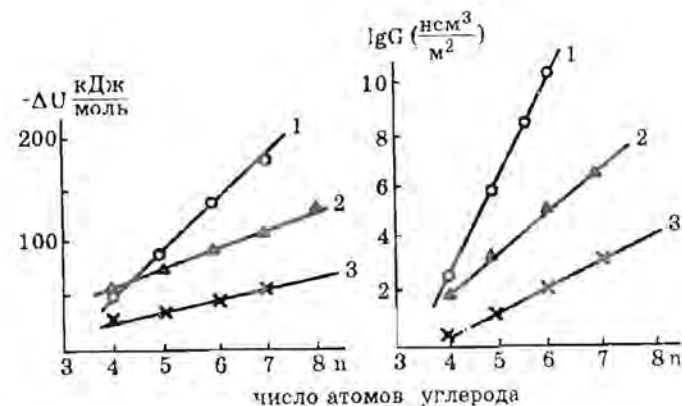


Рис.58. Зависимость значений ΔU и G от числа атомов углерода на n -алканах для CFC-1 (1), активном угле XE-340 (2) и графитизированной сажи (3). по [17].

На рис.57 изображена микротекстура доступной поверхности волокна КВУ, образованного коаксиальной упаковкой конических углеродных слоев (КК-структура). Из-за неизбежных флуктуаций в ходе роста волокон индивидуальные «конусы» должны иметь разную длину (размер образующей конуса). В результате их доступная поверхность должна состоять из «ступенек» близкой ширины (равной средней величине межслоевого расстояния d_{002}), но разной высоты. При этом часть доступной поверхности «поверхностных микропор» образована базисной гранью (0001), часть - призматическими гранями (1120) с седлообразными углублениями и (1010) с соответствующими выступами (см. раздел 1.3). Глубина образующихся «поверхностных» микропор в CFC-1 и CFC-4 определялась в¹¹⁶⁾ путем послонного распыления волокон при бомбардировке их поверхности ионами аргона с одновременным масс-спектроскопическим анализом выделяющихся фрагментов (методика STMS). Сначала выделялись преимущественно фрагменты, содержащие водород и кислород, хемосорбированные на доступной поверхности (область I). Далее концентрация этих фрагментов резко снижалась до некоторого стационарного уровня с одновременным значительным возрастанием доли чисто углеродных фрагментов (область II). Область I интерпретировалась как соответствующая

шая зоне размещения «поверхностных микропор» с доступной поверхностью, область II - как распыление более глубинных слоев волокна. Средняя глубина зоны I для CFC-4 близка величине d_{002} , а предельная - до 1 нм, в случае CFC-1 эти размеры в 1,5-2.0 раза больше.

Результаты рентгенографического анализа (табл.35) указывают на наличие лишь локальной упорядоченности в структуре соседних слоев, соответствующей величине параметра L_c и локальной же упорядоченности в пределах каждого слоя - параметр L_n , который существенно меньше диаметра волокна. Поэтому «выступы» и «седла» могут быть скоррелированы лишь на малых расстояниях, которые заведомо не превышают L_c . Такая микротекстура поверхности КВУ с углом $\alpha < 90^\circ$ существенно отличается от микротекстуры поверхности как графитизированных саж, так и обычных активированных углей, образованной преимущественно базисными плоскостями (0001), см. рис. 57 г, д. Так, последовательность адсорбируемости ряда аренов может быть объяснена следующим образом. Молекула C_6H_6 имеет плоскую форму с «толщиной» $t = 0.34$ нм (т.е. близкой средней величине межплоскостного расстояния d_{002}) и длину 0.62 нм. В результате бензол может полностью проникать в поверхностные микропоры с соответствующим значительным ростом G и ΔU . При переходе к толуолу толщина t увеличивается на ~ 0.06 нм, что ограничивает число доступных поверхностных микропор. Дальнейшее увеличение t при переходе к фенолу и циклогексану (особенно его «транс»-форме) приводит к дополнительному существенному снижению адсорбируемости. В свою очередь, усиление адсорбируемости длинноцепочечных алканов с $n > 4-5$ может быть дополнительно связано с возрастающей возможностью их размещения в «седлах» поверхности граней (1120), которая менее вероятна для коротких молекул из-за недостаточной скоррелированности пространственного размещения этих «седловидных» углублений.

Однако, эти эффекты проявляются лишь в области очень низких концентраций рассмотренных адсорбтивов (порядка $10^{-3}-10^{-6}$ % об.). В области высоких концентраций (и относительных давлений) все места с аномально высоким адсорбционным потенциалом заполняются, дальнейшая адсорбция, как это и должно следовать из общих положений сравнительного мето-

Таблица 37. Результаты анализа изотерм адсорбции гептана при 293 К на КВУ по¹⁶⁷.

Образец	Адсорбция гептана						A_{H_2O} м ² /г	$V_{\mu}^{N_2}$ см ³ /г	$V_s^{N_2}$ см ³ /г
	$A_{\text{БЭТ}}$ м ² /г	A_α м ² /г	V_s см ³ /г	E_o кДж/моль	W_o см ³ /г	V_μ см ³ /г			
CFC-1	102	92.5	0.250	16.16	0.052	0.005	14.2	0.0075	0.23
CFC-2	119	100	0.474	17.38	0.040	0.005	8.6	0.005	0.37
CFC-4	295	245	0.627	17.68	0.115	0.015	33.7	0.013	0.63

да анализа изотерм адсорбции (см. раздел 2.2.2), происходит на оставшейся доступной поверхности, удельные адсорбционные свойства которой мало отличаются от свойств обычных углеродных адсорбентов. Это следует из проведенного в¹⁷⁷ анализа изотерм адсорбции C_6H_6 , C_7H_{16} , паров воды и азота. Для примера в таблице 37 приведены результаты анализа изотерм адсорбции гептана (и некоторые результаты - из изотерм адсорбции N_2 и паров воды).

В таблице A_α и V_μ - поверхность мезопор и объем микропор, рассчитанные сравнительным методом по C_6H_6 ; W_o и E_o - константы уравнения ТОЗМ (39), V_s и $V_s^{N_2}$ - суммарный объем мезопор, определенный из изотерм адсорбции гептана и N_2 , A_{H_2O} - активная удельная поверхность, рассчитанная по адсорбции паров воды (293 К) сравнительным методом с использованием в качестве стандарта изотермы адсорбции на рис. 12.

Все изотермы адсорбции N_2 (73 К), бензола, гептана и паров воды (293 К) имели капиллярно-конденсационный гистерезис, позволяющий определять распределение мезопор между волокнами. Изотермы для CFC-1 и CFC-4 имели область насыщения, благодаря чему суммарные объемы пор, измеренные по разным адсорбатам, достаточно близки, в случае CFC-2 в области $P/P_o \rightarrow 1$ наблюдался подъем изотерм, свидетельствующий о наличии более крупных пор. Объем микропор V_μ , рассчитанный по адсорбции N_2 и C_7H_{16} , также довольно близок и мал во всех случаях (~ 0.005 см³/г для CFC-1 и ~ 0.014 см³/г для CFC-4). Этот объем соответствует «поверхностным микропорам», после их предельного заполнения дальнейшие приращения величин адсорбции соответствуют приращениям на обычных по-

Таблица 38. Адсорбционные свойства КВУ по данным¹¹⁹⁾

		Обр.1	Обр.2
Удельная поверхность, м ² /г:	по C ₆ H ₆	161.1	58.5
	по N ₂	176.0	59.0
Объем мезопор - V _о , см ³ /г:	по C ₆ H ₆	0.660	0.672
	по N ₂	0.093	0.03
Константы уравнения ДР(39):	W _о , см ³ /г	10.06	6.62
	E _о , кДж/моль	1.16·10 ⁴	2.35·10 ³
Хроматография: бензол	G, см ³ /м ² *	11.9	12.0
	-ΔU, ккал/моль	4.63·10 ⁴	5.36·10 ⁴
н-гексан	G, см ³ /м ² *	13.4	13.4
	-ΔU, ккал/моль	9.4·10 ³	133·10 ²
пентан	G, см ³ /м ² *	13	8.8
	-ΔU, ккал/моль		

* н.т.д. см³/м²

ристых углеродных материалах. Следовательно, эффект аномальной адсорбции может проявляться лишь при весьма малых заполнениях и относительных давлениях (концентрациях) сорбтива.

Принципиально подобные результаты исследования КВУ недавно описаны в¹¹⁹⁾ (без указания способа получения КВУ). Здесь также отмечены аномально высокие адсорбционные свойства КВУ в области «нулевого» заполнения поверхности и обычные для углеродных систем адсорбционные свойства при средних и больших заполнениях. Часть результатов¹¹⁹⁾ приведена в таблице 38.

Хотя абсолютные значения G и -ΔU, и как и других параметров (W_о, E, A_{бэт}, V_м и др.), приведенные в таблице 38 для КВУ, полученных в¹¹⁹⁾, отличаются от данных в таблице 36, общие тенденции полностью сохраняются. В обоих случаях КВУ имеют небольшой объем ультратонких микропор, заполняющихся при P/P_о < 10⁻⁶-10⁻⁷, регистрируемых газохроматографическим методом при «нулевых заполнениях», далее происходит заполнение более крупных микропор с размерами ~0.6 нм для CFC или 1-1.5 нм для КВУ, исследованных в¹¹⁹⁾ (расчет по величине E_о и уравнению ТОЗМ (44)). После заполнения всех типов микропор дальнейшие приращения адсорбции происходят также, как и на поверхности обычных углеродных адсорбентов^{117,216)}. Несмотря на малый объем области уникальной высокой адсорбции, соответствующие адсорбционные свойства могут быть

использованы, например, для задач концентрирования при хроматографическом анализе микроконцентраций, ультратонкой очистки и др.

Специфический микрорельеф поверхности КВУ делает их перспективными в качестве носителей катализаторов. Для иллюстрации в таблице 39 приведены некоторые результаты из¹¹⁷⁾ по исследованию адсорбции H₂PdCl₆ на CFC-1, связанные с разработкой Pd/C катализаторов. Катализаторы получали пропиткой CFC водным раствором H₂PdCl₆ с последующим восстановлением в H₂ при 623 К. Изотермы H₂PdCl₆ анализировались развитым в^{218,219)} методом ступенчатого элюирования разными растворителями, позволяющими выделять центры слабой (A₁), сильной (A₂) и очень сильной (A₃) адсорбции (концентрация центров A₃ определялась как количество Pd(II), которое не десорбируется в 17% HCl, центров (A₂ + A₃) - как не десорбирующихся в ацетоне и центров (A₁ + A₂ + A₃) - по суммарной максимальной величине адсорбции. По²¹⁸⁾ центры типа A₁ располагаются на базисной грани, типа A₂ - на «призматических» гранях (1120) и (1110), а центры типа A₃ - в микропорах.

В таблице также приведены значения константы K₂, которая характеризует взаимодействие H₂PdCl₆ с носителем, причем по²¹⁹⁾ дисперсность восстановленного Pd возрастает с ростом значений K₂. Для сравнения в таблице приведены и результаты аналогичного анализа изотерм адсорбции H₂PdCl₆ на графитизированной саже PM-105 с удельной поверхностью A_{бэт} = 110 м²/г.

Из таблицы 39 видно, что при практически равных значениях суммарной концентрации активных центров ΣA_i и центров типа A₁ и A₂ из-за различий константы K₂ дисперсность Pd на КВУ существенно выше, чем на графитизированной саже. Специфическая микротекстура поверхности подобных КВУ способ-

Таблица 39. Адсорбция H₂PdCl₆ на CFC-1 и графитизированной саже PM-105 (по данным¹¹⁷⁾)

Образец	Концентрация адсорбционных активных центров, ммоль/м ²			K ₂	Дисперсность CO/Pd
	A ₁	A ₂	A ₃		
CFC-1	1.00	0.886	0.007	550	0.39
PM-105	0.91	0.89	0.045	240	0.24

ствует стабилизации более высокой дисперсности нанесенных компонентов.

Рассмотренные результаты исследований КВУ как носителей катализаторов, специфических адсорбентов для тонкой очистки и хроматографии следует рассматривать как первый ранний этап изучения этого весьма перспективного класса ПУМ, которому безошибочно можно предсказать блестящее будущее. Это будущее обусловлено и необычным разнообразием возможных морфологических форм КВУ, высокой чистотой и степенью упорядоченности углерода, возможностью его крупномасштабного синтеза не просто из разнообразного дешевого сырья, но, во многих случаях - и из явных отходов в виде углеродсодержащих газов, бесполезно сжигаемых в факелах многих химических производств с трансформацией экологически вредных отходов в адсорбенты и катализаторы, в том числе предназначенные для защиты экологической среды.

В непрерывно появляющихся публикациях по КВУ пока основное внимание по-прежнему уделяется механизмам его формирования и новой морфологии, использованию как армирующей добавки в композитах и др. (см., например, недавно появившиеся работы^{220,221}). Такие работы, безусловно, должны продолжаться, но наименее исследованная и весьма многообещающая область - применение КВУ в качестве носителей катализаторов и адсорбентов, как и другие возможные направления, связанные с уникальными микротекстурными и структурными свойствами поверхности КВУ, их структуры и свойств - с углеродными нанотрубками и т.д.

В заключительных разделах данной главы кратко остановимся на особенностях зауглероживания (коксования) полифункциональных катализаторов, а также некоторых композициях, содержащих пироуглерод и КВУ или углеродные волокна.

5.3. Углерод на полифункциональных катализаторах

Нанесенные катализатора типа Ni/Al_2O_3 по сути являются полифункциональными катализаторами, где каталитические превращения с соответствующим коксообразованием возможны как на поверхности металла, так и на кислотных центрах носителя¹). Наиболее интересным, широко используемым

и многократно исследованным представителем таких катализаторов является Pt/Al_2O_3 , применяемый, например, для риформинга компонентов нефти при $T=770$ К. Рассмотрим особенности коксования бифункциональных катализаторов на примере этого катализатора, его компонентов и аналогов.

При термопрограммируемом окислении закоксованных Pt/Al_2O_3 катализаторов обычно выделяют два основных типа углеродных отложений - окисляющихся при -470 К и -620 К (и малом содержании кислорода в реакционной смеси)^{1,222}). Первый тип связан с отложениями углерода на поверхности металла, второй - на поверхности оксида, причем на металле обычно откладывается меньшая часть углерода. В обзоре Барбье²²²) суммирован ряд экспериментальных наблюдений, среди которых отметим:

а) поверхность металла покрывается некоторым количеством кокса в начальный этап реакции, далее содержание этих отложений часто не меняется при продолжающемся росте отложений на поверхности носителя;

б) мягкое окисление при ~ 570 К приводит к удалению основной части кокса как с поверхности металла, так и примыкающей к ней поверхности носителя (при размере частиц $Pt-1$ нм кокс удаляется на расстоянии до 2 нм вокруг частиц);

в) снижение кислотности носителя при прочих равных условиях снижает общее содержание кокса (так, в²²³) получен ряд интенсивности коксования: $Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2 > MgO$);

г) малые частицы Pt менее чувствительны к коксообразованию, чем крупные.

Из многочисленных исследований системы C/Pt отметим работы^{224,225}), где в широком температурном диапазоне исследованы углеродные осадки, образованные на фольге из платины при частичном окислении этилена. Показано, что углерод осаждается лишь при мольном соотношении $O_2/C_2H_4 < 3$ и $T > 770$ К, а при большом содержании O_2 полностью сгорит. Обнаружено три основных модификации углеродных осадков - в виде: а) непрерывных тонких пленок на поверхности металла, б) волокнистых форм и «корок» на поверхности отдельных крупных частиц платины, в) крупных окристаллизованных частиц аллотропной модификации углерода, названной в²²⁶) хаотитом.

В отсутствие кислорода пленка углерода образуется лишь

при $T > 870$ К и состоит из турбостратных слоев, ориентированных параллельно поверхности металла, и крупных графитоподобных частиц с размером $L_a \sim 30$ нм. При мольном отношении $O_2/C_2H_4 < 3.0$ в диапазоне 770 К $< T < 960$ К (где скорость коксования максимальна) образуется более аморфная углеродная пленка, а при длительной выдержке - также волокна, содержащие частицы Pt малого размера и маломобильные крупные частицы Pt, покрытые слоями углерода. При $T > 960$ К в тех же условиях усиливается ориентация и упорядоченность углерода в пленке (размер L_a возрастает до 40 нм), появляются графитоподобные участки с четко выраженной характерной огранкой. Рост волокон при таких температурах почти подавляется, но увеличивается степень их кристалличности, так, размер L_c достигает 10 нм вместо 4 нм для волокон, полученных при $T < 960$ К.

Совокупность этих результатов авторы^{224,225} объясняют общими для металлических катализаторов механизмами, рассмотренными в разделе 5.2, а зависимость морфологии и структуры от T - конкуренцией процессов осаждения и диффузии углерода по поверхности и в объеме катализатора: в области 770-960 К из-за высокой скорости осаждения образуются разупорядоченные структуры, при $T > 960$ К рост скорости диффузии углерода способствует образованию более регулярных структур и т.д.

Структура и локализация кокса, образующегося на Pt/Al₂O₃ катализаторах в условиях конверсии циклопентана при 713 К, исследована в²²⁷ методами ЭМ высокого разрешения и EELS (спектроскопии потерь энергий электронами), содержание кокса 0.043 г/г, размер частиц платины 3-6 нм. Показано, что основная часть кокса сосредотачивается вокруг частиц катализатора на расстоянии до 20 нм, этот кокс образован разупорядоченно упакованными полиароматическими молекулами. После окисления при 563 К кокс полностью исчезает с поверхности металла, и остается лишь на поверхности носителя. Подтвержден и развит механизм образования кокса из циклопентана (предложен ранее в^{222,226}), предусматривающий в качестве первой стадии каталитическую дегидрогенизацию циклопентана в циклопентадиен на поверхности металлических частиц с последующей (стадия II) диффузией этого продукта на поверхность носителя, где за счет каталитической реакции на кислотных центрах и происходит образование собственно кокса.

Обширное комплексное исследование структуры кокса и его локализации в пористом пространстве Pt/ γ -Al₂O₃, а также Pt-Re/ γ -Al₂O₃ и ряда других биметаллических катализаторов проведено в^{229,230}. В качестве коксующегося агента применялся н-гептан (723 К) и его смесь с бензолом (803 К), использовались методы современной электронной и оптической микроскопии, дифракции, рамановская спектроскопия²³⁰, адсорбционные, ртутно-порометрические, пикнометрические и другие методы, а также измерения каталитической активности; исследовались как гранулы катализаторов (диаметром более 2 мм), так и углеродный остаток, полученный после растворения минеральной части в HF.

Профили распределения углерода по радиусу зерна катализатора, измеренные методом ионного микрозонда, во всех случаях были неоднородными. Практически свободные от кокса участки сосуществовали с заполненными углеродом зонами размером от нескольких нм до десятков мкм. Количество углерода в зоне, примыкающей к внешней поверхности гранул, в ~1.5 раза больше среднего содержания. В таблице 40 приведены некоторые результаты измерения текстурных характеристик. Содержание углеродного осадка Y выражено в г С/г исходного ка-

Таблица 40. Текстурные характеристики зауглероженных Pt/Al₂O₃ катализаторов по данным²²⁹ (катализатор содержал 0.55% масс. Pt, исходный носитель имел удельную поверхность $A_0 = 234$ м²/г, объем пор $V_0 = 0.64$ см³/г)

У г С/г исх.	Катализатор				Кокс ρ_c г/см ³	Расчетный объем блокир. пор V_{bu} см ³ /г при ρ_{cu} (г/см ³)	
	$A_{бэт.х}$ м ² /г	V_x см ³ /г	δ г/см ³	ρ г/см ³		2.0	1.27
0.0	203	0.60	1.12	3.39	-	0.0775	-
0.0163	196	0.62	1.02	2.67	0.19	0.0775	0.0728
0.0363	186.5	0.61	1.02	2.58	0.34	0.0885	0.0781
0.0852	169	0.49	1.14	2.36	0.52	0.122	0.0976
0.1256	171	0.52	1.21	2.68	1.00	0.0622	0.0261
0.2255	180	0.40	1.43	2.61	1.29	0.062	-0.003
0.2731	173	0.39	1.46	2.50	1.27	0.078	-0.0008

тализатора, значения удельной поверхности катализатора A , суммарного объема пор V_x , кажущейся (δ) и «истинной» (ρ , измерена по He) плотности отнесены к массе зауглероженного образца. Величина плотности кокса ρ_c рассчитывалась по уравнению (110) из экспериментально измеренных значений u и ρ (в работе²²⁹) использованы другие обозначения, но смысл уравнения тот же).

Приведенные в таблице столь малые значения плотности кокса ρ_c позволяют полагать, что в этом случае действительно происходит значительная блокировка незаполненного коксом пористого пространства, значения ρ_c имеют смысл «кажущейся плотности» кокса. Для таких ситуаций уравнение (110) может быть записано в виде

$$1/\rho = Y/(1+Y)\rho_{сн} + 1/\rho_0(1+Y) + V_б/(1+Y) \quad (116)$$

где $\rho_{сн}$ - истинная плотность кокса, $V_б$ - объем заблокированных (но не заполненных) пор, отнесенный к единице массы исходного катализатора. В таблице 40 приведены рассчитанные по этому уравнению значения $V_б$, вычисленные при $\rho_{сн} = 2.0$ г/см³ и $\rho_0 = 1.27$ г/см³. Более правдоподобные результаты дают расчеты $V_б$ при $\rho_{сн} = 2.0$, т.к. в этом случае $V_б = \text{Const}$ и нет необходимости в затруднительном объяснении, почему с ростом содержания кокса заблокированный им объем «исчезает» (в оригинале статьи оценки заблокированного объема отсутствуют). С большей вероятностью следовало бы ожидать увеличения значений $V_б$ с ростом содержания кокса Y или постоянство $V_б$ в некотором диапазоне значений Y , достаточно далеко от перколяционного порога образования замкнутых кластеров из незаполненных, но полностью заблокированных пор (см. раздел 2.5, задача узлов). В рассматриваемом случае при максимальном значении $Y = 0.273$ г/г пористость $\epsilon = 1 - \delta/\rho = 0.42$, т.е. явно превышает пороговое значение $\epsilon = 0.16$.

Из таблицы 40 также следует, что осаждение малых количеств кокса сопровождается заметным снижением значений кажущейся плотности δ . Это может свидетельствовать об осаждении кокса на внешней поверхности зерен катализатора (см. уравнения 71;94). Для анализа такой возможности в таблице 41 значения кажущейся плотности δ_p , рассчитанные из уравнения 94, сопоставлены с экспериментально измеренными значениями $\delta_э$.

Независимая оценка основана на сопоставлении экспериментальных ($V_{эx}$) и рассчитанных по уравнению 93 значений объема пор (расчет для условий осаждения кокса в объеме пор катализатора), а также с расчетными значениями $V'_{p,x}$ (расчет для условий осаждения вне пористого пространства катализатора без развития дополнительной пористости).

Осаждение кокса на внешней поверхности в виде крупных конгломератов, пренебрежимо мало влияющих на пористость и поверхность, должно сопровождаться изменениями удельной поверхности в соответствии с уравнением: $A'_{p,x} = A_0/(1-X)$.

Наконец, осаждение на внешней поверхности в виде малых частиц с образованием дополнительной пористости и поверхности соответствует условиям $V > V'_p$ и $A > A'_p$ (эти условия не однозначны, так как могут выполняться и при осаждении кокса в объеме зерна).

В таблице 41 приведены результаты анализа данных²²⁹ по рассмотренным соотношениям.

Из результатов проведенных оценок следует, что при $Y < 0.0363$ г/г имеем $V > V'_p$, $\delta_p/\delta > 1.1$ и $A'_p/A > 1.0$, что свидетельствует об осаждении значительной части кокса вне объема гранул на их внешней поверхности с развитием дополнительной пористости. В области значений $0.0363 < Y < 0.2255$ имеем $V_p < V < V'_p$, однако, $\delta_p/\delta > 1.0$ и $A'_p/A > 1.0$, что соответствует осаждению кокса одновременно на внешней поверхности и в объеме гранул. Условие $A'_p/A > 1.0$ указывает на то, что поверхность, возникающая в результате осаждения частиц кокса, больше поверхности катализатора, экранируемой и блокируемой коксом.

Таблица 41. Результаты дополнительного анализа данных²²⁹

Y г/г	δ_p г/см ³	δ_p/δ	$V'_{p,x}$ см ³ /г	$V_{p,x}$ см ³ /г	V_x см ³ /г	$A'_{p,x}$ м ² /г	$A'_{p,x}/A_x$
0.0	1.12	1.0	0.60	0.60	0.60	203	1.0
0.0163	1.14	1.12	0.51	0.59	0.62	199.7	1.02
0.0363	1.16	1.14	0.47	0.58	0.61	195.8	1.05
0.0852	1.21	1.06	0.39	0.55	0.49	187.0	1.10
0.1256	1.26	1.04	0.41	0.53	0.52	180	1.05
0.2255	1.37	0.96	0.31	0.49	0.40	165.6	0.92
0.2731	1.43	0.98	0.25	0.47	0.39	159.4	0.92

Из анализа изменений распределения объема пор (рассчитанных по десорбционным ветвям изотерм адсорбции) следует, что коксование сопровождается почти пропорциональным снижением объема всех пор при некотором смещении максимума их распределения (от 15-17 нм для исходного катализатора до 12,5-14,0 нм для катализатора с содержанием кокса $Y = 0,273$ г/г). Однако, заметно увеличивается объем пор с характерными размерами горл 4-5 нм, что почти идентично результатам, полученным в^{44,45)} при коксовании Al_2O_3 дивинилом (см. раздел 6.1).

В целом из анализа текстурных данных работы²²⁹⁾ следует, что общая картина перемещения фронта коксования с ростом Y , распределения кокса и соответствующих текстурных изменений катализатора аналогична описанной ранее для случая коксования $\gamma-Al_2O_3$ без металлических добавок^{44,45)}. Сначала кокс откладывается на отдельных участках внешней поверхности, и, по-видимому, поверхности макропор, непосредственно примыкающих к внешней поверхности. По мере блокировки активных центров фронт коксования перемещается по кинетически наиболее доступным участкам пористого пространства в объем, где постепенно размывается, приводя к неравномерному распределению углеродного осадка с последующим его перераспределением в виде мобильных промежуточных продуктов. Это перераспределение приводит к предельному заполнению отдельных участков пористого пространства катализатора без дополнительной блокировки незаполненных пор.

Блокировка в рассматриваемом случае возникает лишь на начальном этапе при минимальных значениях Y , когда процесс коксования сосредоточен в зоне, примыкающей к внешней поверхности зерна. В этих условиях расположенные в этой зоне некоторые пористые агрегаты частиц носителя находятся в «кинетическом режиме», омываются реагентами почти со всех сторон и в результате могут покрываться слоями кокса, блокирующими их внутренне пористое пространство. Дальнейшее перемещение фронта коксования в объем гранул сопровождается размыванием градиента концентраций, увеличением вовлекаемой в процесс поверхности со все более явным переходом в диффузионный режим, приводящий к неравномерному осаждению без дополнительной блокировки незаполненных пор. Последующее

появление эффекта блокировки можно ожидать лишь при высоких локальных значениях степени заполнения.

Приведенные в этих работах результаты непосредственных исследований структуры и текстуры кокса, его распределение в объеме зерна катализатора также соответствуют предлагаемой общей схеме коксования в диффузионном режиме. В²²⁹⁾ показана большая неоднородность распределения кокса. Наряду с участками полного его отсутствия обнаруживаются кластеры кокса размерами от нм до мкм. Наличие участков монослойного покрытия авторы^{229,230)} категорически отвергают. Исследованный ими кокс - это всегда трехмерные образования с ярко выраженной во многих случаях двумерной упорядоченностью (2Д структуры). Проведенные в²³⁰⁾ исследования кокса методом рамановской спектроскопии (область малых Y), показали, что кокс имеет 2Д упорядоченную турбостратную структуру, довольно легко графитизирующуюся при 800 К, размер упорядоченных областей ~ 2.5 нм. По результатам дифракционных исследований²²⁹⁾, размер упорядоченных областей по оси (002)-3 нм, расстояние $d_{002} = 0,335$ нм, авторы называют такой кокс «предграфитовым» в смеси с высококонденсированной полиароматикой.

Для объяснения неоднородного распределения кокса в гранулах катализатора авторы²²⁹⁾ рассматривают две гипотезы, основанные, соответственно, на: а) гетерогенности текстуры катализатора; б) образовании и росте зародышей кокса в газовой фазе с последующим случайным их осаждением в виде кластеров разного размера. Первую гипотезу авторы отвергают сами и, показывая, например, отсутствие корреляции между макроскопическим радиальным распределением углерода, платины (и хлора), не исключая полностью возможность корреляций на более микроскопическом уровне, не поддающемся современным инструментальным методам (диаметр пучка современного микронзонда ~1 мкм).

Вторая гипотеза, базирующаяся на изложенных в^{231,232)} идея образования ядер «дегтя» в газовой фазе, позволяет, по мнению²²⁹⁾, лучше объяснить наблюдаемую высокую степень упорядоченности структуры образующегося кокса. Катализатор по этой схеме - поставщик промежуточных продуктов, образующихся и десорбируемых с его поверхности. В качестве допол-

нительного аргумента в пользу механизма образования и роста зародышей авторы приводят наблюдаемое по мере коксования резкое снижение выхода полиароматики. Полиароматика является прямым предшественником кокса, ее поликонденсация в зародыши требует пересыщения, наличие уже образованных и осажденных на поверхность катализатора зародышей устраняет необходимость пересыщения, в результате выход полиароматики снижается. Другой аргумент - снижение выхода кокса при увеличении содержания H_2 или при добавке к платине другого элемента (Ir, In, Ge, Sn, Re), по эффективности эквивалентного увеличению содержания H_2 . В этом случае снижение содержания ненасыщенных молекул замедляет зародышеобразование.

Однако, изменение селективности с ростом содержания кокса также можно объяснить и перемещением фронта реакции в объем гранулы катализатора, после чего вероятность выделения из объема гранулы крупных полиароматических молекул - предшественников кокса, резко снижается. Влияние H_2 столь же естественно и без введения механизма зародышеобразования, а объяснение высокой упорядоченности структуры кокса может основываться и на рассмотренных в данной работе мезофазовых превращениях жидкоподобных полупродуктов. Учитывая, что катализатор все же участвует в образовании зародыша как поставщик полупродуктов, а также известные преимущества гетерогенного зародышеобразования (на поверхности катализатора) перед гомогенным (в объеме газовой фазы)²³³, предлагаемый в²²⁹ механизм образования и роста зародышей «кокса» в газовой фазе при таких температурах представляется малоубедительным.

Полученные в²²⁹ результаты исследования распределения образующегося кокса, как уже отмечалось, по существу идентичны полученным при коксовании Al_2O_3 без специально введенных включений активных металлов. Соответственно, и механизмы, обуславливающие гетерогенность осаждения кокса, его локализацию в отдельные кластеры могут быть теми же. Основное отмеченное различие - блокировка части пор в агрегатах, расположенных у внешней поверхности гранул - так же вряд ли обусловлена исключительно спецификой системы Pt/Al_2O_3 и скорее является следствием особых условий массообмена в зерне катализатора. Конечно, этой блокировке может способство-

вать высокая активность таких катализаторов, возможность повышенного содержания Pt на поверхности блокируемых агрегатов и т.д., но в общем случае представляется возможной реализация подобных условий и, например, на оксидных катализаторах.

В остальном особая роль Pt в коксовании Pt/Al_2O_3 в работах^{229,230} не проявилась, полученные результаты относятся преимущественно к распределению кокса в макро- и мезотекстуре. Более детальные исследования распределения кокса на микро-текстурном уровне вблизи частиц Pt проведены в²³⁴.

В этой работе наиболее интересная часть исследований получена методом электронной микроскопии высокого разрешения (~ 0.24 нм) на модельном Pt/Al_2O_3 катализаторе с начальным размером частиц платины 10-20 нм. Длительная выдержка катализатора в присутствии паров ацетилена (давление паров 2 торр) при 700 К приводила к равномерному отложению углерода на металле и носителе. Дальнейшее повышение температуры до 750 К приводило к изменениям, названным авторами драматическими. Действительно, в этих условиях за несколько минут платина растекалась по покрытой углеродом поверхности носителя (см. рис. 59в). Одновременно происходила газификация углерода, осажденного как на поверхности металлических частиц, так и вблизи них с образованием на носителе свободных от углерода островков с чистой поверхностью. Некоторое время спустя (~ 18 минут) газификация прекращалась, этот момент совпадал с распадом «пятна» платины на концентрично расположенные частицы платины размером 2.5-3.0 нм (рис. 59с). Вокруг этих частиц образуются «островки» поверхности носителя, свободной от кокса.

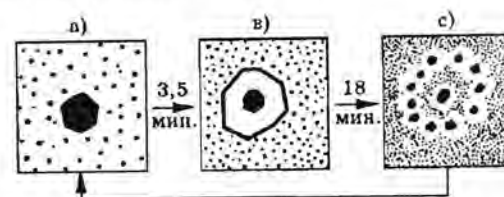


Рис.59. Схема трансформаций распределения углерода и платины на Pt/Al_2O_3 катализаторе по²³⁴): а) Pt на $\gamma-Al_2O_3$; в) растекание Pt по поверхности углеродного осадка; с) редиспергирование Pt с образованием на поверхности носителя «чистых островков» без углерода.

При повышении температуры до 873 К скорость образования углерода возрастает, что приводит к заполнению коксом и «чистых островков» на поверхности носителя. На этой стадии частицы платины вновь спекаются, их средний размер увеличивается до 25 нм (переход от позиции «с» на рис.59 в позицию «а»). Затем начинается образование волокнистого углерода с расположенными в «головках» растущих нитей частицами платины. Рост волокон продолжает до 1073 К, при более высоких температурах начинается разложение ацетилена в газовой фазе с быстрым осаждением образующегося пироуглерода на доступной поверхности катализатора. Таким образом, области образования волокнистого углерода соответствует температурный диапазон 873-1073 К, в ранее рассмотренной работе²²⁴⁾ при разложении этилена на поликристаллической платине образование угольных волокон отмечено в диапазоне 770-960 К.

Дополнительно проведены эксперименты, в которых закоксированные в разных режимах образцы модельного Pt/Al₂O₃ катализатора прогревались в H₂ при давлении 1 торр. или в кислороде при давлении 2 торр.

В водороде газификации волокнистого углерода с образованием метана начинается при 1073 К, а осажденного в виде пленок - при 773 К. В конечном итоге эти процессы сопровождаются уменьшением среднего размера частиц Pt (с переходом к ситуации типа «с»). В кислороде частицы платины, локализованные на поверхности носителя, катализируют газификацию углеродного осадка до CO₂ при 873 К. Газификация сопровождается миграцией частиц платины с образованием свободных от кокса каналов на поверхности носителя, и спеканием частиц платины при их столкновениях. Каталитическая газификация волокон под действием расположенных в их «головках» частиц платины приводит к постепенному уменьшению длины волокна, в итоге частица платины возвращается в исходное положение на поверхности носителя.

Подобные результаты (в менее явном виде) получены и при исследовании закоксированных промышленных катализаторов риформинга, а также модельных катализаторов, где частицы платины нанесены на графит или пленку из Al₂O₃. При этом обработка в ацетилене приводит к большему диспергированию платины, чем обработка в H₂ (см. авторские направления к работе²³⁴⁾ в²³⁵⁾.

В²³⁴⁾ также отмечено, что в области 750 К разложение ацетилена на платине приводит к образованию максимальных количеств углерода и водорода, а диссоциативная адсорбция последнего с последующим взаимодействием с углеродом до CH₄ и является наиболее вероятной причиной этих действительно драматических переходов «а» → «в» → «с», показанных на рис.59.

Эффекты «растекания» частиц платины по поверхности носителя и дальнейшей конденсации пленки платины в отдельные частицы обусловлены, по-видимому, изменениями соотношений энергий когезии и адгезии в результате модификации как платины так и носителя углеродом. Ранее аналогичные эффекты редиспергирования платины и других металлов этой группы в результате поочередного проведения циклов окисление-восстановление описаны, например, в²³⁶⁻²³⁸⁾ и по²³⁶⁾ также объясняются на основе концепции смачивание-растекание-диспергирование.

В последнее время большое внимание уделяется коксозащитным эффектам, проявляющимся при дополнительном введении в катализатор Re, Sn, Ge, S и других промоторов, снижающих отложение кокса на платине зачастую при сохранении суммарного коксоотложения^{4,228,239)}. В²³⁹⁾ действие этих промоторов объясняется снижением энергии адсорбции предшественников кокса на поверхности биметаллической частицы за счет разбавления платины промотором. Альтернативное объяснение механизма действия промоторов может быть основано на изменении условий адгезии-когезии, с периодическим самодиспергированием и «самоочисткой» платины.

Таблица 42. Текстульные характеристики зауглероженных и отмытых от металлических компонентов образцов Fe/Al₂O₃ и Ni/Al₂O₃ по данным¹¹⁾.

Обра- зец	Система	Данные ¹¹⁾					Дополнительный анализ		
		X г/г	X _м г/г	A м ² /г	V _{ме} см ³ /г	a ₂ г/г	A _c м ² /г	φ	Γ
1	C/Ni/Al ₂ O ₃	0.29	0.01	320	0.44	0.18	349.5	2.14	-1.0
1а	C/Ni/Al ₂ O ₃ отм.	0.29	0.00	400	0.61	0.23	446.5	2.68	-1.0
2	C/Fe/Al ₂ O ₃	0.40	0.03	400	0.34	0.27	380.1	3.17	-1.0
2а	C/Fe/Al ₂ O ₃ отм.	0.40	0.00	510	0.61	0.43	605.3	4.05	-1.0

В качестве еще одного примера кратко рассмотрим результаты¹¹⁾, где проведены исследования текстуры продуктов коксования пропан-бутановой смеси и дивинила на Fe/Al₂O₃ и Ni/Al₂O₃ катализаторах с исходной удельной поверхностью A₀ = 210 м²/г. Для измерения углеродной составляющей поверхности использовалась методика, основанная на адсорбции иода из водных растворов, дополнительно приведены результаты исследования закоксованных катализаторов, отмытых и не отмытых от металлического компонента (далее - соответственно, с индексами «отм» и без индекса).

Основные данные¹¹⁾ и некоторые результаты их анализа приведены в таблице 42.

В таблице 42: X и X_м - содержание углерода и металла (г/г), A - величина суммарной удельной поверхности, V_{ме} - объем мезопор (см³/г), a₂ - удельная величина адсорбции I₂; все значения отнесены к массе зауглероженного катализатора; A_с - удельная поверхность углерода, оцененная из адсорбции иода по методике Йолы²⁴⁰. Параметр φ - расчет по уравнению (101). Расчет степени покрытия поверхности катализатора углеродом f по уравнению (99) дает значения f = 0.9-1.27, но так как по определению, величина f ≤ 1.0, аномалии могут быть связаны с погрешностями измерения адсорбции I₂ или расчета поверхности по²⁴⁰) (значения A_с должны быть больше приведенных в таблице). Тем не менее, полученные данные явно указывают на существенное увеличение поверхности катализатора при коксовании (φ > 1.0 и f - 1.0) и, дополнительно, при их отмывке. Эффект отмывки связан с вскрытием внутреннего канала в углеродных волокнах после удаления металлической частицы, играющей роль «пробки». Средний размер этих каналов можно оценить из соотношения приращения объема ΔV и поверхности ΔA_с в виде R₂ = 2ΔV/ΔA_с. Для образца 1 величина R₂ = 4.2 нм, образца 2 - 4.9 нм, что близко значениям, полученным из анализа десорбционных ветвей изотерм адсорбции, а также измерениям частиц металла в неотмытых закоксованных катализаторах. Далее из соотношения значений A_с для отмытого и неотмытого образца несложно оценить соотношение «внешнего» R₁ и внутреннего R₂ размеров полых волокон. Для образца 1 получено R₂/R₁ = 0.28, для образца 3 - 0.61.

Из приведенных в¹¹⁾ данных также следует, что осаждение

углерода снижает средний размер пор (горл пор) от 3.5 до 1.3 нм, а оценка значений A_с, φ и f показывает, что основная часть поверхности носителя свободна от углерода, процесс его образования локализован в основном на активных частицах катализатора. Совокупность результатов¹¹⁾ и их анализа позволяет полагать, что коксование Ni/γAl₂O₃ и Fe/γAl₂O₃ в использованном в¹¹⁾ кинетическом режиме приводит к образованию в объеме пористого пространства исходной матрицы (катализатора) плотного клубка из переплетающихся углеродных волокон, с существенным повышением кажущейся плотности и поверхности. Интрузионный механизм роста волокон действует, когда головная часть волокна (зона его роста) доступна для реагентов. Поэтому рост волокон, упирающихся головной частью в стенки пор, другие волокна или в препятствия, снижающие или вообще блокирующие подвод реагентов, должен резко замедляться или полностью прекращаться. При касательных контактах с препятствиями зона роста может смещаться в более открытую (диффузионно доступную) сторону, в результате растущие волокна «избегают» препятствий, изгибаясь и прорастая в остающиеся свободными участки пористого пространства внутри зерна или выходят за пределы зерна. Следствием этого и является образование довольно плотных клубков переплетающихся волокон, заполняющих пористое пространство исходной матрицы.

Отмеченное в¹¹⁾ повышение механической прочности зауглероженного катализатора может быть объяснено образованием внутреннего и внешнего (вне гранулы) упругих каркасов, способных воспринимать часть нагрузки. Напротив, рост волокон по экструзионным механизмам должен приводить к напряжениям, распирающим гранулы катализатора изнутри и, соответственно, снижению прочности вплоть до разрушения на отдельные фрагменты¹⁾.

В целом подобные системы представляют еще один перспективный и мало исследованный класс углерод-минеральных композиционных материалов.

5.4. Композиционные углеродные материалы, получаемые сочетанием каталитических и некаталитических методов

Мало исследованы и потенциальные возможности пористых углеродных материалов, которые могут быть получены сочетанием каталитического и некаталитического пиролиза газообраз-

ных углеродсодержащих. Простейший пример композиций подобного рода - КВУ, синтезированные на Fe-содержащих и др. катализаторах при $T > 1200$ К, т.е. температурах образования пироуглерода (см. раздел 4.2, рис. 566). Здесь сначала образуются волокна КВУ по каталитическому механизму (**первичные волокна** по²¹⁴), которые далее утолщаются в результате отложения ПУ (**вторичные волокна** по²¹⁴). В^{93,94,240-242}) и др. подобные КВУ выращивали на различных непористых или крупнопористых носителях, и длина волокон достигает 25 см, диаметр 0.1-100 мкм²⁴⁰). В²⁴²) в качестве носителя использовали серо-содержащие углеродные микросферы, причем показано, что введение серы радикально повышает эффективность роста КВУ - способствует увеличению длины и скорости роста волокон, уменьшению их диаметра при существенном увеличении числа волокон, образующихся на единице поверхности носителя и т.д. Эти идеи недавно развиты Като с соавт.²⁴³), которые использовали в качестве носителя гранулы активного угля диаметром 5 мм, импрегнированные раствором $Fe(NO_3)_3$ или золом $\alpha-Fe_2O_3$; после восстановления металла при 1173 К в H_2 КВУ выращивали при 1173-1423 К в потоке бензола (~12% об.) в H_2 . Здесь также показана эффективность введения в реакционный газовый поток серусодержащих (2.4% тиофена или H_2S). Без серы КВУ на катализаторах Fe/C в условиях²⁴³) вообще не образовывался, введение тиофена инициировало рост КВУ с диаметром волокон 30-50 мкм и длиной 0.1-1.0 мм, замена тиофена на H_2S резко увеличила число волокон на единице поверхности носителя, при их средней длине 10-40 мкм и диаметре 0.1-0.5 мкм.

В режиме получения КВУ с распылением раствора $Fe(NO_3)_3$ в реакционном потоке (**аэрозольный метод** по²¹⁴) присутствие серы не проявляется, что авторы объясняют разной исходной дисперсностью катализатора - высокой в аэрозольном методе (размер частиц 10-20 нм по²¹⁴) и низкой - в катализаторах, полученных пропиткой раствором $Fe(NO_3)_3$ (из-за выноса компонентов катализатора при сушке на внешнюю поверхность носителя и их агрегации). Проблема получения высокодисперсного нанесенного компонента решилась в²⁴³) нанесением на активный уголь предкириательно сформированного золя $\alpha-Fe_2O_3$ (средний размер частиц 120 нм); в частности, это благоприятно сказалось на воспроизводимости характеристик получаемых КВУ.

После сульфидирования в условиях реакции ($T > 1250$ К) такие частицы плавятся (и кристаллизуются при охлаждении), но плав не успевает полностью скоалесцировать, образуя уже при 1253 К углеродные волокна диаметром 0.1-0.5 мкм и длиной 10 мкм за 5 минут реакции.

По данным авторов²⁴³), активная фаза катализатора Fe/C представляет фазу FeS, оптимальной температуре соответствует диапазон 1173-1373 К, при меньших температурах рост КВУ происходит слишком медленно, при более высоких процесса смещается в газовую фазу с преимущественным образованием пироуглерода и сажи.

В²⁴⁵) предложена модификация «аэрозольного» процесса получения КВУ²¹⁴) с заменой бензола в качестве источника углерода на более дешевые углеродсодержащие газы - отходы конверторного производства стали (67% CO, 16% CO_2 , 1.2% H_2 и др.) или кокса (29% CH_4 , 59% H_2 , 7% CO и др.). После очистки этих газов от следов H_2O и O_2 получены КВУ длиной несколько мм и диаметром в несколько мкм ($d_{002} = 0.349$ нм) со степенью утилизации углерода 30-50%. Катализатор в этом случае вводился в поток газов в виде 80% ферроцена и 20% ацетилацетоната Со.

В²⁴⁶) углеродные волокна пропитывали солями Ni и Fe (основные результаты получены на Ni/C катализаторах, содержащих до 9% масс. Ni), далее осаждали КВУ из смеси C_3H_6 (~10% об.) и H_2 (0-50% об.) при 650-920 К. В качестве носителя здесь использовали карбонизованные волокна из вискозы (далее - «В») или полиакрилонитрила (ПАН) с удельной поверхностью ~1 м²/г, которые слегка прессовали в блоки пористостью $\epsilon_0 = 0.90$ (для «В») или 0.35-0.40 (ПАН), затем пропитывали раствором нитрата Ni в CH_3OH , сушили при 368 К и обрабатывали в инертте и H_2 при 573 К. В этой работе также отмечались проблемы с неравномерным распределением активного компонента после сушки, который локализовался в виде скоплений частиц и агрегатов размером 30-1000 нм преимущественно на концах волокон, а также в изломах и трещинах. Соответственно, в этих местах и началось образование клубков из переплетенных волокон КВУ. Предельная степень зауглероживания оказалась пропорциональной содержанию Ni (0.96-9.0% масс. для «В» и 0.06-0.72% масс. для ПАН), мало зависит от концентрации пропилен-

на (исследован диапазон 1-10% об. C_3H_6), но существенно - от концентрации H_2 . Максимальный выход углерода 10-15 г/г Ni получен при концентрации H_2 ~50% об. и температуре 873-973 К, дальнейшее повышение T приводило к осаждению пироуглерода. В условиях образования больших количеств КВУ промежулки между «нитями» исходного носителя заполнялись визуально гомогенной массой КВУ, где исходные «нити» были уже неразличимы. Индивидуальные волокна КВУ имели диаметр 30-300 нм, длину в несколько мкм и образовывали единый гомогенный клубок из взаимопереплетающихся волокон.

Авторы²⁴⁶ среди важнейших преимуществ «каталитического уплотнения» углерод-углеродных композитов по сравнению с некаталитическим отмечают: а) сокращение продолжительности от сотен часов до нескольких часов при б) одновременном снижении температуры от $T > 973$ до более низких, в пределе для пропилена - до 648 К; в) более высокую степень использования пропилена, в том числе за счет возможности рецикла непрореагировавших продуктов; г) возможность дополнительного контроля посредством регулирования концентрации Ni и H_2 . Все это, по мнению²⁴⁶, делает метод весьма перспективным для промышленного использования, но остается проблема направленного регулирования распределения и дисперсности Ni на предварительных стадиях.

Кинетика осаждения КВУ из CH_4 при 1250 К на углеродных нитях, импрегнированных магнетитом, исследована в²⁴⁷. Показано, что введение катализатора удваивает величину константы скорости. Милевский в²⁴⁸ для увеличения прочности сцепления углеродных волокон с остальными компонентами углерод-углеродных композитов (УУК) предложил использовать «бородатые нити», осаждавая на них микроволокна SiC при $T > 1673$ К, прочность в ряде случаев при этом повышалась почти в 5 раз. В работах Бейкера с соавт.^{182, 183, 249} предложено устранить некоторые недостатки метода Милевского, обусловленные высокотемпературным режимом, различием коэффициентов термического расширения SiC и C, излишним утяжелением композита из-за высокой плотности SiC ($\rho = 3.2$ г/см³) и т.д., заменив «бороду» из SiC на КВУ. Весьма эффективны в этом случае по²⁴⁹ CuNi катализаторы, дающие «спрутообразную» морфологию волокон.

Часть этих работ школы Бейкера уже рассмотрено выше, на рис. 59 приведен ЭМ-снимок из¹⁸², показывающий рост тонких волокон УКВ на поверхности относительно толстых углеродных нитей, типичный для условий нанесения малых количеств углерода. Наиболее подробно такие системы рассмотрены в²⁴⁹, где приведены результаты нанесения катализатора и далее КВУ на 7 типов промышленных углеродных волокон.

Катализатор готовился пропиткой растворами нитратов меди и никеля в заданной пропорции (как правило, Cu/Ni = 3/7) с сушкой при 483 К, прокалкой при 573 К на воздухе (0.5 часа) с последующим восстановлением в H_2 . Такой режим приготовления по²⁴⁹ является оптимальным, т.к. прокалка при 573 К на воздухе способствует образованию смеси оксидов Cu и Ni, а прокалка на воздухе при более высоких температурах (673 К и выше) уже сопровождается заметной газификацией исходного углеродного носителя. Принципиален и выбор режима восстановления. В²⁴⁹ восстановление катализатора проводилось за 0.5 часа при 623 К в смеси $H_2/He = 1/1$, увеличение температуры или продолжительности восстановления также приводило к газификации носителя с последующим снижением выхода КВУ (а при 623 К газификация носителя проходит с ничтожно низкой скоростью). В качестве источника углерода в²⁴⁹ использована смесь этилена и H_2 , оптимальный режим: $T = 873$ К состав катализатора Cu/Ni = 3/7, 5% активного компонента в единице суммарной массы катализатора. В этих условиях осаждалось 30-50 г C/г катализатора (включая носитель). Часть результатов показана на рис. 60 (б, в, г). На фрагменте рис. 60б показан рост КВУ на пучке из параллельно упакованных углеродных нитей. Активный компонент катализатора в основном аккумулировался в щелях между соседними волокнами, где далее и происходит интенсивный рост волокон КВУ, обеспечивающий оптимальное «срастание» исходных нитей.

К приведенным примерам можно добавить рассмотренное в разделе 4.2 введение пироуглерода (ПУ) в пористое пространство предварительно сформированных углеродных (или минеральных) матриц разного происхождения; формирование КВУ в пористом пространстве таких матриц (раздел 6.3) и т.д.. Практический интерес могут представлять и другие комбинации из сочетаний ПУ/КВУ, КВУ/ПУ, КВУ/КВУ. Например, нанесение

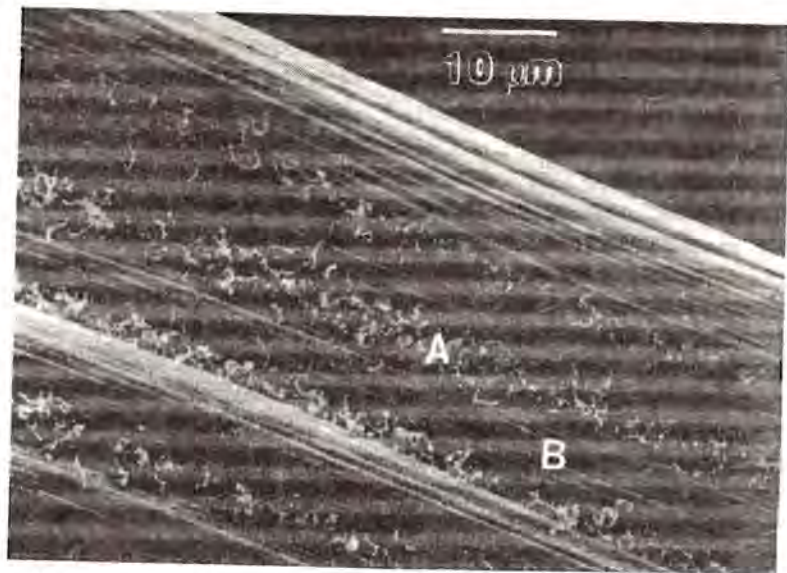


Рис. 60. Пример композиционного углерод-углеродного материала: тонкие волокна КВУ, выращенные на углеродных нитях (по¹⁸²⁾)

ПУ на клубки из КВУ с разной морфологией первичных волокон в кинетическом режиме должно сопровождаться существенным повышением механической прочности за счет дополнительной «сшивки» первичных волокон, а нанесение ПУ преимущественно на внешнюю поверхность таких «клубков» во внешне-диффузионном режиме с последующей активацией - один из путей создания высокочемких углеродных молекулярно-ситовых адсорбентов. Предельное заполнение пористого пространства таких матриц ПУ с последующим выжиганием КВУ в принципе может позволить получать ПУМ с пористой структурой в виде системы пересекающихся цилиндрических капилляров и т.д..

При практическом использовании углеродных систем, полученных с применением металлических катализаторов, необходимо учитывать, что те же металлы катализируют и графитизацию углерода в H_2 , O_2 , CO_2 и др.. Поэтому, как отмечено в¹⁸²⁾, для избежания нежелательных последствий такие ПУМ необходимо отмывать от следов катализатора.

Отмывка КВУ в виде полых трубок с «пробками» из частиц

катализатора в принципе должна способствовать увеличению их доступной удельной поверхности и пористости. Но в настоящее время этот вопрос недостаточно исследован. Наряду с упоминанием эффекта роста поверхности при отмывке¹¹⁾, во многих работах, где по данным ЭМ образуются скорее полые трубки, чем сплошные волокна, отмывка не сопровождается существенным ростом удельной поверхности (см. например, 125,205,215). Возможно, это связано с образованием в трубках перемычек, образованных разупорядоченным углеродом (следы которых видны, например, на рис. 55). Этот вопрос требует дальнейших исследований, в том числе сочетающих кислотную отмывку металлических включений с окислительной газификацией части углерода. По данным Бейкера с соавт.^{99,159)}, центральная часть волокна газифицируется легче, чем периферийная, что обусловлено рядом причин, в первую очередь - благодаря связи термодинамической активности с кривизной поверхности изогнутых базисных граней графита или разной активности базисной и «торцевых» граней. Однако, в целом эти вопросы требуют дальнейших исследований.

5.5. Заключение к главе 5: каталитические методы регулирования структуры и текстуры

Каталитические методы радикально расширяют возможности получения ПУМ с разнообразной заданной текстурой как путем направленной трансформации исходных твердых, жидких или газообразных углеродсодержащих в ПУМ, так и путем газификации пористых или непористых исходных веществ. В разделах 5 и 3 рассмотрено два основных класса наиболее изученных катализаторов, которые могут быть использованы для таких трансформаций:

а) катализаторы кислотного-основного типа, способствующие трансформации исходных углеродсодержащих, в пределе - в плоские полиарены (карбены) по консеквативному механизму реакций¹⁾;

б) катализаторы металлического типа, расщепляющие исходные углеродсодержащие молекулы до атомарного углерода с выделением графитоподобного углерода, как правило, вне зоны осуществления собственно каталитической реакции.

Во всех этих случаях действие катализатора сводится к разрыву связей С—Н, С—С (и других) с созданием возможности для естественной (обусловленной термодинамикой) трансформации различных гибридных форм углерода в более стабильную sp^2 форму.

Катализаторы могут использоваться как в нанесенном на диспергирующий их носитель виде, так и без носителя, например, в случае переработки газообразных веществ - по показанной на рис. 56а «аэрозольной» схеме, путем смешения с жидкими или твердыми исходными углеродсодержащими соединениями и т.д..

В первом случае при использовании катализаторов на носителях осаждение углерода в пористом пространстве исходной матрицы приводит к снижению объема пор, увеличению насыпной и кажущейся плотности (см. расчетные уравнения (92-95) в разделе 4.2.1); удельная поверхность может как снижаться, так и увеличиваться (см. раздел 5.1.1, расчетные уравнения (99-107)). Полученные аналитические соотношения позволяют анализировать места преимущественной локализации углеродного осадка, его морфологию, выявлять наличие или отсутствие блокировки незаполненных пор, ситуации с осаждением углерода на внешней поверхности исходной пористой матрицы и т.д..

Распределение углеродных отложений в общем случае зависит от наличия катализатора (а при наличии - от механизма каталитических превращений), режима осаждения (кинетический, внешне- или внутридиффузионный), мобильности промежуточных продуктов, текстуры исходной матрицы.

Нанесение углерода в пористые углеродные матрицы позволяет изменять в широком диапазоне их текстурные характеристики, повышать механическую прочность, тепло- и электропроводность. Осаждение в минеральные (оксидные) матрицы позволяет дополнительно получать углерод-минеральные системы с полным или частичным (мозаичным) углеродным покрытием поверхности (в кинетических режимах осаждения) или углеродным покрытием лишь внешней поверхности (например, для гидрофобизации гранул), реализуемым в условиях осаждения во внешнедиффузионном режиме. Весьма привлекательны системы, получаемые осаждением каталитического волокнистого углерода в пористом пространстве минеральных матриц, кото-

рые могут быть получены при минимальной экранировке исходной поверхности. Осаждение КВУ в таких случаях приводит к значительному увеличению суммарной удельной поверхности единицы объема и позволяет получать адсорбенты или носители с большой углеродной и минеральной составляющими поверхностями.

Интересные возможности открывает использование спиралевидных образований каталитического волокнистого углерода, обладающих упругими свойствами (см. рис. 4), волокнистые формы углерода позволяют совмещать адсорбционную очистку с фильтрацией аэрозолей, а в некоторых случаях - использовать текстильные технологии для получения формованных изделий. В целом мы, по-видимому, находимся лишь на пороге понимания, широкого освоения и использования разносторонних возможностей различных углерод-углеродных и углерод-минеральных композиционных материалов, где каталитические методы должны несомненно сыграть решающую роль.

Альтернативный путь использования каталитических методов для управления текстурными характеристиками ПУМ может быть основан на направленной газификации в присутствии окислителей, H_2 и др.. Пока эти вопросы исследованы преимущественно лишь для случая окисления графита, где например, по²⁵⁰⁻²⁵² нанесенные частицы Ni, Co, V и Cd (или их оксиды) катализируют окисление углерода, сопровождаемое быстрой миграцией частиц катализатора по поверхности базисной грани с образованием каналов, а Fe, Mn, Ag - образованием «колодцев» в направлении границ двойникования, дислокаций или перпендикулярно базисной грани. При этом металлы платиновой группы и Pb одновременно катализируют образование и «колодцев» и «каналов»²⁵²). Размер образующихся пор практически равен (несколько повышает) размер частиц катализатора. В известных примерах²⁵⁰⁻²⁵² размер частиц катализатора превышал 5-10 нм, но эти работы посвящены каталитической газификации, а не развитию пористой структуры. Поэтому задача получения пор меньших размеров не ставилась и остается неясным, существуют ли в этом случае ограничения на размер активных частиц.

Еще одна группа эффективных методов может быть основана на термокаталитической трансформации разупорядоченного углерода в более упорядоченный в инертной или специально

созданной атмосфере. Полный обзор работ по каталитической графитизации, выполненных до 1970 г., сделан Маршом и Уорбартоном в²⁵³⁾. К активным катализаторам отнесены Al_2O_3 , SiC, CaC, TaC, MgO, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, оксиды, карбиды и сульфиды Cr, Fe, Zr, V, W, U, такие металлы, как Ni, Co, Fe, Pt, Pb, Rh, Mo, W и другие. Движущая сила трансформации углерода, как и в рассмотренных выше ситуациях, обусловлена снижением свободной энергии при переходе от «аморфного» углерода к графиту. Введение катализатора существенно (на 1000 К и более) снижает температуру фазовых превращений, обеспечивает графитизацию обычно неграфитизируемых форм углерода (например, стеклообразного углерода, некоксующихся углей и т.д.).

Такие превращения происходят без потерь углерода с трансформацией разупорядоченной его формы с плотностью ρ_1 в более упорядоченную форму с плотностью ρ_2 , где $\rho_2 > \rho_1$. Рост плотности сопровождается объемными изменениями и увеличением пористости. Предельно возможный удельный объем пор, возникающих при таких трансформациях, равен $1/\rho_1 - 1/\rho_2$, объем, занимаемый исходной формой углерода, равен $1/\rho_1$, следовательно, расчетная пористость равна $\epsilon = 1 - \rho_1/\rho_2$.

Рассмотренные в обзоре²⁵³⁾ ситуации относятся, как правило, к каталитической графитизации при $T > 1273$ К. В более поздних работах^{158,254-257)} аналогичные исследования выполнены с использованием более дисперсных катализаторов, что существенно снизило температурный порог начала графитизации. Так, по²⁵⁴⁾ в системе Ni/C графитизация наблюдается уже при $T > 670$ К, в системе Pb/C - при $T = 700$ К (размер частиц металла 1-3 нм), проведенные в¹⁵⁸⁾ и²⁵⁵⁾ наблюдения *in situ* позволили обнаружить движение частиц металла по поверхности разупорядоченного углерода с образованием следов этого перемещения в виде более упорядоченного углерода. После достаточно полной «переработки» аморфной фазы и образования непреодолимых для частиц катализатора барьеров из упорядоченной формы углерода движение частиц прекращается^{254,255)}. Механизмы, обуславливающие подобное перемещение частиц катализатора, аналогичны механизмам роста волокон КВУ (двумерный аналог интрузионного механизма роста по Бакеру¹⁰⁾).

Подобные структурные трансформации дополнительно могут включать механизмы псевдоморфных превращений (особенно

при разложении карбидов), зародышеобразования и др.²⁵⁵⁾ и сопровождаться не только изменениями микроструктуры и пористости, но и радикальными изменениями морфологии. Механизмы графитизации карбидов рассмотрены в²⁵⁶⁻²⁵⁷⁾.

Одновременно все рассмотренные выше типы каталитических превращений углерода могут изменять структуру поверхности - как на атомном уровне (из-за преобладания фрагментов, соответствующих базисной или призматической граням графита - подробнее см. главу 6), так и на уровнях микро- и мезотекстуры, и, соответственно, существенно влиять на адсорбционные, ионообменные и транспортные свойства, термостабильность в окислительной и восстановительной средах. Сложный микро- и мезорельеф поверхности может способствовать термостабильности нанесенных компонентов, затрудняя их поверхностную миграцию с последующим спеканием. Одновременно рассмотренные каталитические методы позволяют существенно изменять текстурные характеристики всех уровней - микро-, мезо- и макротекстуру. Особый интерес могут представлять углеродные носители для катализаторов (адсорбентов для хроматографии и др.) с заданным размером и рельефом «каналов» или «колодез», обеспечивающих фиксацию нанесенных компонентов.

Вопросы регулирования структуры и текстуры ПУМ, в том числе основанные на использовании каталитических методов, обобщены в заключительной главе данной монографии.

6. Литература

1. Бузинов Р.А. Закоксование катализаторов. -Новосибирск: Наука. -1983. -с.208.
2. Масагутов Р.М. Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов. -М.: Химия. -1975. -с.272.
3. Хьюз Р. Дезактивация катализаторов. -М.: Химия. -1983. -с.280.
4. Deactivation and poisoning of catalysts. -N.-Y.: Van.Dekker Inc. -1985. -p.327.
5. Trimm D.L. in [4]. -p.151-184.
6. Carbon Fibers Filaments and Composites. ed. by Figueredo J.L., Bernardo C.A., Baker R.T.K., Huttinger K.J. -Dordrecht/Boston/London: Kluwer Acad.Publ. -1990. -p.581.

7. Bartholomew C.H. in Chemistry and Physics of Carbon -1982. -v.24. -p.67.
8. Butt J.H., Petersen E.E. -Activation, deactivation and poisoning of catalysts. -N.-Y.: Acad.Press. -1988. -p.495.
9. Figueiredo J.L. Fuel. -1986. -v.65. -p.1373; in [6]. -p.441.
10. Baker R.T.K. Carbon. -1989. -v.27. -p.315; in [6]. -p.405.
11. Прокудина Н.А., Буянов Р.А., Чесноков В.В. Хим. промышленность. -1992 -т.76(2) -с.12.
12. Рачковская Л.Н., Мороз Э.М., Ануфриенко В.Ф. и др. Изв. АСО АН СССР, о.х.н. -1982. -вып.5. -с.34.
13. Тарасевич Ю.И. Химия и технология воды. -1989. -т.11. -с.789.
14. Vissers T.P.R., Merckx F.R.M., Bouwens S.M., A.M. J.Cat. -1988. -v.14. -p.291.
15. Чесноков В.В., Паукштис Е.А., Буянов Р.А. и др. Кинетика и катализ. -1987. -т.1987. -с.649.
16. Прокудина Н.А., Чесноков В.В., Паукштис Е.А., Буянов Р.А. Кинетика и катализ. -1989. -т.30. -с.949.
17. Фенслонов В.Б., Авдеева Л.Б., Жейвот В.И. и др. Кинетика и катализ. -1993. -т.34. -с.545.
18. Жермен Дж. Каталитические превращения углеводородов. -М.: Мир. -1972. -с.308.
19. Сеттерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. -М.: Мир. -1984. -с.520.
20. Левинтер М.Е., Панченков Г.М., Татауров М.А. Химия и технология топлив и масел. -1966. -т.3. -31.
21. Левинтер М.Е., Медредева М.И., Панченков Г.М. и др. -там же. -1966. -N9. -с.31.
22. Appleby W.G., Gibson I.W., Good G.M. Ind.Eng.Chem. Proc. Des. Dev. -1962. -v.1. -p.102.
23. Absi-Halabi M., Stanislaus A., Trimm D.L. Appl. Cat. -1991. -v.72. -p.193.
24. Beuther H., Perrotta A.J. in "Studies in Surface Sci and Catalysis". -1990. -v.53. -p.179.
25. Eser S., Jenkins R.G., Derbyshire F., Malladi M. Carbon. -1986. -v.24. -p.77.
26. Melo Fans F., Grange P., Delmon B. -Appl. Cat. -1984. -v.11. -p.281.
27. Phillips C.R., Haider N.J., Poon Y.C. Fuel. -1985. -v.64. -p.678.
28. McCarty I.G., Wisa H. J.Cat. -1979. -v.57. -p.406.
29. Colin H., Guishon G. J.Chromatogr. -1976. -v.126. -p.43.
30. Масарутов Р.М., Морозов Б.Ф., Кутепов Б.И. Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии. -М.: Химия. -1987. -с.144.
31. Самахов А.А., Зайдман Н.М., Чижик М.Д., Буянов Р.А. Об изменении активности катализаторов в процессах эксплуатации. -Новосибирск: Наука. -1983. -с.208.
32. Pacheco M.A., Peterson E.E. J.Cat. -1984. -v.88. -p.400.
33. Sakai N., Chide T., Tudaki T. Караку Когаки ромб унсю. -1987. -v.12 -p.818.
34. Weisz P.V., Goodwin R.V. J.Cat. -1963. -v.2. -p.397.
35. Уилер Э. в сб. "Катализ. Вопросы теории и методы исследования". -М.: ИЛ. -1955. -с.479.
36. Gierlich H.H., Fernery M. in "Catalyst Deactivation". -Amsterd.: -Elsevier. -1980.
37. Фенслонов В.Б., Оккель Л.Г. Ж.физ.химии. -1993. -т.67. -с.2095.
38. Fenelonov V.B. J.Catal. -1995. -in press.
39. Melrose J.C., Wallick G.C. J.Phys.Chem. -1967. -v.71. -N11. -p.3676.
40. Melrose J.C. J.Ch.E.J. -1966. -v.126. -p.986.
41. Frank J.P., Martino C.P. in [4]. -p.205.
42. Haldemann R.G., Botty M.C. J.Phys.Chem. -1959. -v.63. N4. -p.489.
43. Ramser J.N., Hill P.V. Ind.Eng.Chem. -1958. -v.50. -p.117.
44. Гаврилов В.Ю., Фенслонов В.Б., Рачковская Л.Н. Кинетика и катализ. -1983. -т.24. -с.1149; -1986. -т.27. -с.685.
45. Рачковская Л.Н., Фенслонов В.Б., Левицкий Э.А. и др. Изв. СО АН СССР, о.х.н. -1982. N12. -вып.5. -с.40.
46. Овсянников И.А., Гольденберг Г.И., Рачковская Л.Н. -там же. -1988. -v.1. -с.23.
47. Wisingart J., Wang Y., Ernst W.R. J.Catal. -1990. -v.126. -p.477.
48. Fenelonov V.B., Prokudina N.A., Okkel L.G. J. of Cat. -1995. -Porous mater. in press.
49. Фенслонов В.Б., Гаврилов В.Ю. Кинетика и катализ. -1981. -т.22. N5. -с.1273; -1983. -т.24. N2. -с.211, 422; -1984. -т.25. N6. -с.1420.
50. Шилов Н.А., Дубинин М.М., Торопов С.А. -Ж.Русск.Х.О. -1929. -т.51. -с.1765.
51. Fells F. Chemistry and Ind. -1927. -v.46. -p.16.
52. Комаров В.С., Трофименко Н.Е., Рутько А.И. -Ж.прикл.химии. -1989. -т.62. N9. -с.2103.

53. Дитц А.А., Постнов В.Н. -там же. -1992. -т.65. -в.2. -с.457.
54. Тарасевич Ю.И. Химия и технология воды. -1989. -т.11. -с.789.
55. Руденко В.М., Тарасевич Ю.И., Иванова З.С. -там же. -1983. -т.5. -с.6.
55. Yuki N., Yauchi A., Ogawa H. Pollut. Contr. -1976. -v.11. -p.56.
56. Ehrburger P., Managilardi A., Lahaye J. J. Colloid. Interface Sci. -1983. -v.91. -p.151.
57. Colin H., Eon C., Guiochon G. J. Chromatoqr. -1976. -v.11. -p.56; -v.126. -p.43.
58. Bebris N.K., Kiselev A.V. and others. Chromatographia. -1976. -v.117. -p.257; -1978. -v.4. -p.206.
59. Lebeda R. Chemia analityczna. -1977. -v.22. -p.683; -1980. -v.25. -p.69, 979; -1988. -v.33. -p.725.
60. Lebeda R. Chromatographia. -1979. -v.12. -p.207; -1980. -v.13. -p.549, 703; -1981. -v.14. -p.524.
61. Lebeda R. et al. J. Chromatoqr. -1979. -v.178. -p.369; -1984. -v.287. -p.136; -1989. -v.483. -p.197.
62. Gierak A., Czechowski F., Lebeda R. Mater. Chem. and Phys. -1991. -v.30. -p.83; -1994. -v.36. -p.264.
63. Meisel S.L. «Leo Friend Symp.». Amer. chem. Soc. -Chicago. -1977. -p.111.
64. Dwyer F.G. et al. Chem. Eng. -1976. -Jan.5.
65. Chen N.Y., Garwood W.E. J. Catal. -1978. -v.52. -p.453.
66. Chen N.Y. et al. -ibid. -1983. -v.79. -p.21.
67. Chung C.D., Silverstry A.J. -ibid. -1977. -v.47. -p.249.
68. Ионс К.Г., Вострикова Л.А. Успехи химии. -1987. -т.56. -с.393.
69. Guisnet M., Magnoux P. Appl. Catal. -1989. -v.54. -p.1.
70. Magnoux P., Cartrand P., Mignard S. J. Catal. -1987. -v.106. -p.235, 242.
71. Mignard S., Cartrand P., Magnoux P., Guisnet M. -ibid. -1989. -v.117. -p.503.
72. Bibby D.M., Milestone N., Patterson J., Aldridge I. -ibid. -1986. -v.97. -p.493.
73. Panov G.I., Kharitonov F.S., Sobolev V.I. Appl. Catal. -1993. -v.93. -pl.
74. Sobolev V.I., Panov G.I., Kharitonov A.S. et. al. J. Catal. -1993. -v.139. -p.435.
75. Notary B. in Inovation in Zeolite Materials Science. -Amsterdam: Elsevier. -1990. -p.33.
76. Bibby D.M., Pope C.G. -ibid. -1989. -v.116. -p.407.
77. Dejaifve P., Augoux A., Gravelle P.C., Vedrine I.C. -ibid. -1981. -v.70. -p.123.
78. Ечевский Г.В., Харламов Г.В., Полубояров В.А. и др. Кинетика и катализ. -1987. -т.28. -с.1462; -1988. -т.29. -с.241.
79. Okkel L.G., Gavrilov V.Yu., Fenelopov V.B., Eshevski G.V. -React. Kinet. Catal. Lett. -1986. -v.32. N2. -p.269.
80. Оккель Л.Г., Фенелонов В.Б., Романников В.Н., Соловьева Л.П. Кинетики и катализ. -1992. -т.33. -с.176.
81. Romannikov N.V., Mastichin V.M., Hocevar S., Dizaj B. Zeolites. -1983. -v.3. -p.311.
82. Magnoux P., Guisnet M. -ibid. -1989. -v.9. -p.329.
83. Walker P.L. Carbon. -1986. -v.24. -p.379.
84. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. -М.: Мир. -1976. -с.781.
85. Баррер Р. Гидротермальные химии цеолитов. -М.: Мир. -1985. -с.420.
86. Жданов С.П., Хвошев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. -М.: Химия. -1981. -с.264.
87. Derouane E.I. in "Catalysis by Acid and Bases". -Amsterdam: Elsevier. -1985. -p.224.
88. Rollmann L.D. J. Catal. -1979. -v.56. -p.40.
89. Джейкок М., Парфит Дж. Химия поверхности раздела фаз. -М.: Мир. -1984. -с.270.
90. Donnet J.B., Brendie M., Dhani T.L., Bahl O.P. Carbon. -1986. -v.24. -p.757.
91. Weiskauptova Z., Medek J. Fuel. -1991. -v.70. -p.235.
92. Huttering K.J., Hohmann S., Seiferling M. Carbon. -1991. -v.29. -p.449.
93. Чизмашжиев Ю.А., Маркин В.С., Тарасевич М.Р., Чирков Ю.Г. Макрокинетика процессов в пористых средах. -М.: Наука. -1971. -с.364.
94. Tibbets G.G. in "Carbon Fiber Filaments and Composites". -Kluwer. Acad. Publ. -1990. -p.73.
95. Baker R.I.K., Harris P.S. in "Chemistry and Physics of carbon". -1978. -v.14. -p.83.
96. Tibbets G.G., Devour M.G., Rodda E.I. Carbon. -1987. -v.25. -p.367.

97. Oberlin A., Endo M., Koyama T. *J. Cryst. growth*. -1976. -v.32. -p.335; *Carbon*. -1976. -v.14. -p.133.
98. Audier M., Oberlin A., Coulon M. -*ibid.* -1981. -v.55. -p.549; 1982. -v.57. -p.524.
99. Baker R.I., Barber M.A., Harris P.S. et. al. *J. Catalys.* -1972. -v.26. -p.51.
100. Murphy D.B., Carrol R.W. *Carbon*. -1990. -v.28. -p.733.
101. Hughes T.V., Chambers C.R. US Patent 405480. -1889.
102. Schultzenberger P.L., C.R. Acad. Sci. Paris. -1890. -v.111. -p.174.
103. Fischer F., Diltthey -*Brennstoff. Chem.* -1928. -v.9. -p.24.
104. Hofmann U. *Zs. angen. Chem.* -1931. -v.44. -p.841.
105. Iley R., Riley H.L. *J. Chem. Soc.* -London. -1948. -v.11. -p.1362.
106. Shea I.A. -*Steel*. -1950. -p.76.
107. Davis W.R., Righly G.R. *Trans. Farad. Ceram. Sci.* -1954. -v.53. -p.511.
108. Davis W.R., Slawson R.I., Righly G.R. *Nature*. -1953. -v.171. -p.759.
109. Дубинин М.М., Заверина Е.Д., Радущкевич Л.В. *Ж. физ. химии*. -1947. -т.21. -с.1351.
110. Радущкевич Л.В., Лукьянович В.М. -там же. -1950. -т.24. -с.21; -1952. -т.26. -с.88.
111. Лукьянович В.М. *Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях*. -М.: Изд. АН. -1960. -с.233.
112. Royen P., Korinth I. *Z. anorg. Chem.* -1957. -v.291. -p.227.
113. Watson J.H.L., Leqer A.E., Ouelett C. *J. Phys. Coll. Chem.* -1950. -v.54. -p.969.
114. Watson J.H.L., Vampu M., Lind S.S. -*ibid.* -1950. -v.54. -p.391.
115. Rodriguez M.M., Kim M.S., Down W.B., Baker R.T.K. in "Carbon Fibers, Filaments and Composites". -1990. -p.541.
116. Ivanov V.P., Fenelonov V.B., Avdeeva L.B., Goncharova O.V. *React. Kinet. Letter.* -1994. -v.53. -p.197.
117. Fenelonov V.B., Avdeeva L.B., Goncharova O.V. et. al. *Preparation of Catalysis, VI*. -1995. -in press.
118. Моисеев Ю.А., Попов В.Т. и др. *Вестн. АН Каз. ССР*. -1991. N3. -с.79.
119. Бардина И.А., Власенко У.В., Галоакбаров М.Д. и др. -*Вестн. МГУ, сер.хим.* -т.33. N5. -с.440.
120. Багрий Е.И., Третьяков В.Р., Трусова Е.А. и др. -*Нефтехимия*. -1991. -т.31. N2. -с.236.
121. Endo M., Koyama T. *Jpn. J. Appl. Phys.* -1976. -v.15. -p.2073; -1977. -v.16. -p.1519, 1771.
122. Carlos B., Sousa L.L. *Carbon*. -1976. -v.14. -p.287.
123. Austerman S.B. in "Chemistry and Physical of Carbon". -1976. -v.4. -p.137.
124. Bonnetain L., Gadelle P., Audier M. in "Carbon Fibers Filaments and Composites". -1990. -p.507.
125. Gadelle P. -*ibid.* -p.95.
126. Figueiredo J.L., Bernardo C.A. -*ibid.* -p.441.
127. Baker R.T.K. -*ibid.* -p.405.
128. Lobo L.S., Trimm D.L., Fegueiredo J.L. in "Proc. Sth. Int. Congress on Catalysis.-North-Holland". -Amsterdam. -1972. -v.2. -p.1125.
129. Rostrup-Nielson J.R. *J. Catal.* -1972. -v.27. -p.343; in «Catalysis: Science and Technology». -Berlin: Springer. -1984. -p.73-95.
130. Rostrup-Nielson J.R., Trimm D.L. -*ibid.* -1977. -v.48. -p.155.
131. Буянов Р.А., Афанасьев А.Д., Чесноков В.В. и др. *Кинетика и катализ*. -1978. -т.19. -с.1072; -1977. -т.18. -с.839; -1979. -т.20. -с.166.
132. De Bokx P.K., Kock A.I.H.M., Boellaard E., Klop W., Geus I.W. *J. Catalys.* -1985. -v.96. -p.454.
133. Kock A.I.H.M., de Bokx P.K., Boellaard E. et. al. -*ibid.* -1985. -p.468-481.
134. Sacco A., Thacker P., Chang T.N. et. al. -*ibid.* -1984. -v.85. -p.224.
135. Alstrup J. -*ibid.* -1988. -v.109. -p.241.
136. Schouten F.C., Kaleveld E.W., Bootsma G.A. *Surf. Sci.* -1977. -v.63. -p.460.
137. Schouten F.C., Gijzeman O.L.J., Bootsma G.A. -*ibid.* -1979. -v.87. -p.1.
138. Eizenberg M., Blakely I.M. -*ibid.* -1979. -v.82. -p.228.
139. Eizenberg M., Blakely I.M. *J. Chem. Phys.* -1979. -v.71. -p.3467.
140. Dunn W.W., Mc Lellan R.B., Oates W.A. *Trans. AIME*. -1968. -v.242. -p.2129.
141. Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутков Е.В., Тонтегоде А.Я. *Поверхность*. -1987. N4. -с.22.
142. Alstrup J. *J. Catalys.* -1988. -v.109. -p.241.
143. Grenga H.E., Lawless K.P. *J. Appl. Phys.* -1972. -v.43. -p.1508.
144. Audier M., Coulon M., Oberlin A. *Carbon*. -1980. -v.18. -p.73; -1981. -v.19. -p.217.
145. Yang R.T., Chen I.P. *J. Catalys.* -1989. -v.115. -p.52.

146. Audier M., Bowen P., Jones W.J. *Cryst. Growth*. -1983. -v.63. -p.125.
147. Guinot I., Audier M., Coulon M., Bonnetain L. *Carbon*. -1981. -v.19. -p.95, 99.
148. Sacco A., Geurts F.W.A.H., Jablonski G.A., Lee S., Gately R.A. *J.Catal.* -1989. -v.119. -322.
149. Tracz E., Schols R., Borowiecki T. *Appl.Catalys.* -1990. -v.66. -p.133.
150. Fieguciredo J.L., Bernardo C.A., Chludzinzon J.J., Baker R.J.K. *J.Catalys.* -1988. -v.110. -p.127.
151. Robertson S.D. *Carbon*. -1970. -v.8. -p.365; -v.10. -p.221.
152. Znikovskii V.J., Chesnokov V.V., Buyanov R.A. *Appl.Cat.* -1988. -v.38. -p.41.
153. Лихолобов В.А., Авдеева Л.Б., Гончарова О.В. и др. in "4-th European East-West Conf., Exhibition on Materials and Process". -St.Peterburg. -1991. -p.7.
154. Авдеева Л.Б., Фенелонов В.Б., Зайковский В.И. и др. В сб. "Адсорбция и жидкостная хроматография эластомеров". -Омск. -1992. -с.33.
155. Авдеева Л.Б., Гончарова О.В. и др. *Кинетика и катализ*. -1995. -в печати.
156. Speck J.S., Endo M., Dvesselhaus M.S. *J.Cryst. growth*. -1989. -v.94. N4. -p.834.
157. Vennisard F., Coulon P., Bonnetain L. *Carbon*. -1988. -v.26. -p.425.
158. Криворучко О.П., Зайковский В.И., Замараев К.И. *ДАН*. -1993. -т.329. N6. -с.744.
159. Baker K.J.K., Harris P.S., Thomas R.B., Waite R.I. *J.Catal.* -1973. -v.30. -p.86; -1975. -v.37. -p.106.
160. Boehm H.P. *Carbon*. -1973. -v.11. -p.583.
161. Биландин А.А., Руденко А.П., Стегнер Г. *Изв. АН СССР, о.х.н.* -1961. N5. -с.762.
162. Baird T., Fryer J.R., Grant B. *Carbon*. -1974. -v.12. -p.591.
163. Matojima S., Kawaguchi M. et al. *Carbon*. -1991. -v.29. -p.379.
164. Baker R.T.K., Gadsby G.R. et al. *ibid.* -1975. -v.13. -p.211.
165. Gruzleski J.E. -*ibid.* -1975. -v.13. N3. -p.167.
166. Rostrup-Nielson J.R. *J.Catal.* -1973. -v.31. -p.173.
167. Bradely J.P., Buseck P.R. *Nature*. -1983. -v.306. -p.770.
168. Zhao Y.X., Bowers C.W., Spain I.L. *Carbon*. -1988. -v.26. -p.291.
169. Kepinski L. -*ibid.* -1992. -v.30. N7. -p.949.
170. Nakayama T., Arai V., Nishiyama Y. *J.Catal.* -1984. -v.87. -p.108.
171. Vogt E.T.C., Van Dillen A.I., Geus I. in "Catalyst Deactivation". -Amsterdam: Elsevier. -1987. -p.221.
172. Baker R.T.K., Chludzinski I.I., Lund C.R.F. *Carbon*. -1987. -v.25. -p.295.
173. Kepinski L. *React.kinet.catal.* -1989. -v.38. -p.363.
174. Darken L.S. *Trans. AIME*. -1949. -v.180. -p.430.
175. Baker R.T.K., Chludzinski I.I., Dudash N.S. et. al. *Carbon*. -1983. -v.25. -p.297.
176. Nishiyama Y., Tamai Y. *J.Catal.* -1974. -v.33. -p.98; -1976. -v.45. -p.1.
177. Ponce M. *Advances in Catal.* -1983. -v.32. -p.149; *Surface Sci.* -1983. -v.134. -p.665.
178. Kelley M.I., Ponce M. *Progr.Surface Sci.* -1981. -v.11. -p.139.
179. Van Langeveld A.D., Van Delft F.C.M.J.M., Ponce M. *Surf.Sci.* -1983. -v.134. -p.135.
180. Bernardo C.A., Alstrup I., Rostrup-Nielson I.R. *J.Catal.* -1985. -p.545.
181. Tavares M.T., Bernardo C.A., Rostrup-Nielson I.R. -*ibid.* -1986. -p.100; 545.
182. Rodriguez N.M., Kim M.S., Down W.B., Baker R.T.K. in [6]. -p.541.
183. Kim M.S., Rodriguez N.M., Baker R.T.K. *J.Catal.* -1991. -v.131. N1. -p.60.
184. Berry T.J., Ames R.N., Snow R.B. *J.Amer.Ceram.Soc.* -1956. -v.39. -p.308.
185. Karcher W., Gloude P. *Carbon*. -1971. -v.9. -p.617.
186. Rostrup-Nielson I.R. *J.Catal.* -1984. -v.85. -p.31.
187. Evans E.L., Thomas I.M., Thrower P.A., Walker P.L. *Carbon*. -1973. -v.11. -p.441.
188. Yang K.L., Yang R.T. *J.Catal.* -1985. -v.93. -p.182; *Carbon*. -1986. -v.24. -p.687.
189. Gander D.C., Bartholomew C.H. *Ind. End. Chem. -Prod.Res.Dev.* -1981. -v.20. -p.70.
190. Holstein W.L., Boudart M. *J.Catal.* -1981. -v.72. -p.382.
191. Baker R.T.K., Alonso I.R., Dumesic I.A., Yates D.I.C. *J.Catal.* -1982. -v.77. -p.74.
192. Nakayama T., Arai M., Nishiyama Y. *J.Catal.* -1984. -v.87. -p.108.
193. Weissman I.G., Ko E.I., Wynblatt P. -*ibid.* -1990. -v.125. -p.9.
194. Lamber R., Jeager N., Schulz-Ekloff G. *Surf. Sci.* -1990. -v.227. -p.268.

195. Praliaud H., Martin G. *J.Catal.* -1981. -v.72. -p.392.
196. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. -М.: Наука. -1986. -с.304.
197. Боресков Г.К. Катализ. Вопросы теории и практики. -Новосибирск: Наука. -1987. -с.536.
198. Escoubes M., Eyraud C. *Bull.Soc.Chim.Fr.* -1966. -v.4. -p.1369, 1374.
199. Hofer L.J.E., Colin E.M., Peebles W.C. *J.Phys.Colloid.Chem.* -1949. -v.53. N5. -p.661; -1950. -v.54. -p.1161.
200. Dovenieux J.L. *Reactivity of Solids, Proc. 7-th Int. Symp., Chapman and Hall.* -London. -1972. -p.446.
201. Stachurski I. PhD Thesis, Inst of Physical Chemistry Polish Acad.Sci. -Warsaw. POLAND. -1983; цит. по 169).
202. ICPDS. Powder Diffraction File Nos 19-0035; 29-0625; 29-0639.
203. Thomas J.M. *Adv.Catal.* -1968. -v.19. -p.293.
204. Tibbets G.G. *J.Cryst.growth.* -1984. -v.66. -p.330.
205. Walker P.L., Rackszawski I.F., Imperials G.R. *J.Phys.Chem.* -1959. -v.63. -p.133, 140.
206. Van Meerten P.Z.C., Beaumont I.H., van Niselrooij P.F.M.T., Colner E. *Surf.Sci.* -1983. -v.135. -p.565.
207. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A. *Graphite Fibers and Filaments.* -Berlin: Springer-Verlag. -1988. -p.382.
208. Jaeger H., Maslen V.W., Mathieson A.Mc.L. *Carbon.* -1992. -v.30. N.2. -p.269.
209. Mc. Kee C. *Appl.Cat.A.* -1993. -v.98. N.1. -p.2.
210. Sumio Jijima, Toshinari Ichihashi. *Nature.* -1993. -v.363. N.6430. -p.603.
211. Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S. et al. *Nature.* -1993. -v.363. N.6430. -p.605.
212. Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.N., Zagoruiko I.V. et. al. *Carbon.* -1991. -v.29. -p.665.
213. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.Р. и др. *ДАН СССР.* -1988. -т.302. -с.611.
214. Endo M., Shikata M. *Ohyo Butsuri.* -1985. -v.54. -p.507.
215. McIver D.S., Emmett P.H. *J.Phys.Chem.* -1955. -v.59. -p.1109.
216. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. -М.: Наука. -1967. -с.226.
217. Holzer G., Shanfield H., Zlatkis A. *J.Chromotogr.* -1977. -v.142. -p.755.

218. Simonov P.A., Semikolenov V.A., Likholobov V.A. et al. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1988. -т.12. -с.2719.
219. Lisitsyn A.S., Simonov P.A., Kettlering A.A., Likholobov V.A. *Stud. Surf. Sci.Catal.* -1991. -v.60. -p.449.
220. Downs W.B., Baker R.T.K. *Carbon.* -1991. -v.29. N 8. -p.1173.
221. Чесноков В.А., Зайковский В.И., Буянов Р.А. и др. *Кинетика и катализ.* -1994. -т.35. -с.146.
222. Barbier J. *Appl. Catalysis.* -1986. -v.23. -p.225.
223. Appleby W.G., Gibson J.W., Good G.M. *IECh Process Des.Developm.* -1962. N1. -p.102.
224. Wu N.L., Phillips J. *J.Catalys.* -1988. -v.113. -p.383.
225. Wu N.L., Phillips J. *J.Phys.Chem.* -1985. -v.89. -p.591.
226. Badami P.V., Joiner I.C., Jones G.A. *Nature.* -London. -1967. -v.215. -p.386.
227. Gallezot P., Leclereg C., Barbier J., Marccot P. *J.Catalys.* -1989. -v.116. -p.164.
228. Barbier J. - in *Catalyst Deactivation.* -Amsterdam: Elsevier. -1987. -р1.
229. Espinat D., Freund E., Dexpert H., Martino G. *J.Catalys.* -1990. -v.126. -p.496.
230. Espinat D., Dexpert H., Freund E. *Appl. Catalys.* -1985. -v.16. -p.343.
231. Trimm D.L. in "Progress in Catalyst Deactivation". -The Hague Nijhoff. -1982. -p.31.
232. Борткевич М.И., Левинтер М.Е., Заботин Л.И., Беркович Л.М. *Кинетика и катализа.* -1975. -т.16. -с.221.
233. Даннинг В. в сб. "Химия твердого состояния". -М.: ИЛ. -1961. -с.213.
234. Chung T.S., Rodrigues N.M., Baker R.T.K. *J.Catalysis.* -1990. -v.123. -p.486.
235. Chung T.S., Rodrigues N.M., Baker R.T.K. -*ibid.* -1990. -v.127. -p.790.
236. Ruckenstein E., Chu Y.F. -*ibid.* -1979. -v.59. -p.109.
237. Ruckenstein E., Malhotra M.L. -*ibid.* -1976. -v.41. -p.303.
238. Fiedorow R.M.I., Wanke S.E. -*ibid.* -1976. -v.43. -p.34.
239. Бурсиан Н.Р., Коган С.Б. в сб. "Проблемы дезактивации катализаторов". -Новосибирск. -1990. -с.14.
240. Johola A.I. *Carbon.* -1975. -v.13. -p.437.

241. Koyama I., Endo M., Onuma Y. -Japan J.Appl.Phys. -1972. -v.11. -p.445; Carbon. -1972. -v.10. -p.757.
242. Katsuki H., Matsunaga K., Eqashira M., Kawasumi S. -ibid. -1981. -v.19. -p.150; -1983. -v.21. -p.89.
243. Kato T., Haruta K., Kusakabe K., Morooka S. -ibid. -1992. -v.30. N7. -p.989.
244. Kato T., Kusakabe K., Morooka S. J.Mater.Sci.Lett. -1992. -v.11. -p.674.
245. Ishioka M., Okada T., Matsubera K. Carbon. -1992. -v.30. N7. -p.975.
246. McAllister P., Wolf E.E. -ibid. -1992. -v.30. N2. -p.189.
247. Zielinski R.E., Grow D.T. -ibid. -1992. -v.30. N2. -p.295.
248. Milewski I.V. et all. U.S. Patent 3.580.731. (may, 25.1971).
249. Downs W.B., Baker R.T.K. Carbon. -1991. -v.29. N8. - p.1173.
250. Baker R.T.K. Carbon. -1986. -v.24. -p.715.
251. Ranish J.M., Walker P.L. -ibid. -1990. -v.28. -p.887.
252. McKee D.W. -ibid. -1970. -v.8. -p.623.
253. Marsh H., Warburton A.P. J.Appl.Chem. -1970. -v.20. -p.133.
254. Lamber R., Jaeger N., Schulz-Ekoff G. Surface Sci. -1990. -v.227. -p.15
255. Holstein W.L., Moorhead R.D., Poppe H., Boudard M. in "Chemistry and Physics of Carbon". -ed. Walker. -1982. -v.18. -p.139.
256. Mering J., Maire J. J.Chim.phys. -1960. -v.57. -p.803; Mering J. J.Chim.phys. -No special, april. -1969. -p.61.
257. Gillot J., Lux B., Cornuault P., du Chaffault F. -ibid. -No special, april. -1969. -p.172.

ГЛАВА 6. НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ; ЭЛЕМЕНТЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ ПУМ

Углерод - основной элемент, образующий молекулярный каркас бесчетного множества соединений био- и органической химии, а все формы жизни на Земле - это в конечном итоге ряды превращений соединений углерода. Неоценима роль этих соединений и в развитии человеческой цивилизации - как основы пищи, топлива, многих строительных и конструкционных материалов (в настоящем и прошлом - в виде древесины, в настоящем и будущем - в виде полимеров, композитов и др.)¹⁻³).

Углерод не случайно назван «неисчерпаемым»²). Даже после многовекового с ним знакомства продолжается выявление все новых его удивительных особенностей. Издавна известны две модификации чистого углерода - графит и алмаз, резко различающиеся по многим признакам. Эти модификации соответствуют sp^2 и sp^3 гибридованным формам углерода. В 1968 г. в лаборатории А.М.Сладкова (ИНЭОС АН России) синтезирована и нехватая третья модификация - **карбин**, соответствующая sp^1 гибридованной форме⁴). По теоретическим расчетам⁵), в карбиновых цепях могут стабилизироваться высокоэнергетические локализованные π -электронные состояния (солитоны) с аномальной проводимостью и другими особыми свойствами, чрезвычайно перспективные для многих задач микроэлектроники. Однако, синтез чистых окристаллизованных карбинов удалось осуществить лишь совсем недавно⁶), до этого основное внимание уделялось полиацетиленам, также обладающим подобными уникальными свойствами⁷), но низкой термической и химической стабильностью⁷). В⁶) описано получение кристаллических слоев карбинов путем химической карбонизации поливинилиденфторидных пленок (в режиме дегидрофторирования), ионным распылением графита или конденсацией его паров, образующихся в вольтовой дуге (в условиях получения фуллерена). По⁶)

решетка карбина состоит из коротких углеродных цепей, образующих слоистую структуру с параметром гексагональной ячейки 0.892 нм (α -карбин). Эта слоистая структура способна интеркалировать атомы Fe, K, а также Al, Si и др..

Казалось бы, все возможные варианты форм чистого углерода найдены и все внимание следует уделить карбинам, гораздо более стабильным, чем полиацетилены. Но в середине 80-ых годов появились первые осторожные сообщения о новой уникальной форме углерода - **фуллерене** (работы Рохлфинга, Кокса и Колдора из фирмы Эксон⁸), затем Крото, Смоли и др. из Райсовского университета⁹) - все США), а далее - шквал работ на эту тему (см. раздел 1.1). Углерод в этом случае образует замкнутые полиэдры с гранями из **гексагонов** C_6 и **пентагонов** C_5 . В начале 90-ых годов появились работы^{10,11}) с первыми сообщениями о углеродных нанотрубках, образованных коаксиально-цилиндрическими слоями из гексагонов C_6 , закрытых «шапкой», включающей пентагоны C_5 , а затем - о гигантских фуллеренах, образованных комбинациями из гексагонов C_6 и гептагонов C_7 ^{12,13}), «луковичных» фуллеренах^{14,15}) и т.д. (см. раздел 1.1). В этих случаях углерод находится в некотором промежуточном между sp^2 и sp^3 состоянии, но, по-видимому, возможны и дополнительные комбинации с карбинами, т.е. с sp^1 гибридной формой. Углеродные материалы этой группы - весьма перспективная основа для получения полупроводников и сверхпроводников, ячеек магнитной памяти, уникальных по миниатюрности молекулярных переключателей, а также композитов, адсорбентов, катализаторов и т.д.¹³). Одновременно широким фронтом развиваются работы по углерод-углеродным композиционным конструкционным материалам и синтетическим алмазам. Опыт последних десятилетий подтверждает «неисчерпаемость» углерода и позволяет предполагать, что не все его особенности уже вскрыты, и кое-что еще находится в «запасниках» природы.

Эта «неисчерпаемость» углерода явно видна на примере современного производства ПУМ, использующего незначительную часть как потенциальных сырьевых источников, так и методов направленного регулирования, оптимизации и контроля пористой структуры и текстуры. Конечно, масштаб производства напрямую связан с потреблением, но, например, при современных мас-

штабах загрязнения окружающей среды существенно более широкое использование систем экологической защиты на основе ПУМ может решить большое число проблем. Действительно, для синтеза ПУМ в принципе может быть использован широчайший набор углеродсодержащих материалов - от CO_2 (например, по реакции Боша: $CO_2 + H_2 = C + H_2O$ на Fe и других катализаторах) до алмазов. Рациональный выбор сырья и технологии определяется требованиями эффективности и экономичности применения. В общем случае это обуславливает необходимость широкого ассортимента ПУМ для оптимального решения разных конкретных задач. В частности, этот ассортимент должен включать относительно дешевые ПУМ, синтезированные из отходов по упрощенным технологиям, предназначенные, например, для очистки стоков и газовых выбросов с последующим сжиганием или биологической переработкой, защиты семян культурных растений от пестицидов при посеве, использования при строительстве жилых помещений для поглощения паров растворителей, выделяющихся из стройматериалов в начальный период их эксплуатации и т.д.. Такие ПУМ рационально делать из отходов промышленности, сельского хозяйства, а также многих коммунальных отходов. К крупнейшим сырьевым источникам для ПУМ такого рода следует отнести концентрированные стоки целлюлозно-бумажных производств, сухой остаток которых содержит до 85% углерода, а присутствие сульфидов щелочных металлов только способствует активации^{16,17}). Велики и другие отходы этой промышленности, прежде всего - в виде лигнина (его на территории России образуется более 1 млн.т в год), коры и других продуктов первичной переработки древесины. Эти отходы используются явно недостаточно, крупные их скопления представляют существенную опасность для экологии и в то же время являются ценным сырьем для получения ПУМ - эффективного средства защиты той же экологии. Многоотоннажным перспективным углеродсодержащим сырьем для ПУМ являются шлаки и киш-графиты - отходы металлургии (доменного производства, литья и т.д.). Столь же крупным источником является активный ил, в избытке образующийся в системах биологической очистки стоков. Его сухая масса, содержащая более 50% углерода, может быть переработана в ПУМ с удовлетворительными адсорбционными (и коагуляционными) характеристиками, использование этих ПУМ в тех же системах

водоочистки существенно повышает суммарную эффективность их работы^{17,19}.

Достаточно эффективные ПУМ могут быть получены из отработанных (закоксованных) катализаторов или дешевых минеральных адсорбентов типа природных бентонитов после их использования для поглощения масел, разливов мазута или других углеродсодержащих соединений^{17,20}. В качестве сырьевой базы производства ПУМ можно рассматривать и многие бесполезно сжигаемые в факелах углеродсодержащие попутные газы нефтедобычи, различных химических, металлургических и других производств. Здесь для получения 1 т ПУМ необходимо израсходовать всего 5-10 кг катализатора типа Ni или Fe²¹⁻²³. Небольшие количества ПУМ могут производиться из бытовых или промышленных отходов типа старых шин, полимерных материалов¹⁷. В качестве дешевых регенерируемых адсорбентов в системах водо- и газоочистки могут использоваться и природные ПУМ (торф, бурый уголь) даже без предварительной обработки, а также топливные шлаки (удельная поверхность 5-15 м²/г) и коксы. Так, кокс и бурый уголь успешно используют для обесфеноливания стоков коксохимических заводов, обесцвечивания стоков текстильных предприятий¹⁷, а торф - для извлечения из воды многих синтетических и поверхностно-активных веществ²⁴. В этих случаях требуется минимальная и весьма упрощенная технология переработки исходного материала.

Однако, для получения ПУМ, предназначенных для медицинских целей, многократного использования в качестве адсорбентов или носителей катализаторов, носителей и адсорбентов для хроматографии и т.д., как правило, необходимы более прецизионные и дорогостоящие технологии, обеспечивающие более жесткие требования к структуре, текстуре, механическим свойствам, составу допустимых примесей и т.д.. Условия получения ПУМ с регулируемым структурными и текстурными характеристиками всех уровней рассмотрены в предыдущих главах, проведем здесь некоторые обобщения, которые можно рассматривать как введение в основы конструирования ПУМ.

6.1. Общие механизмы трансформаций при синтезе ПУМ

Особенности формирования структуры и текстуры ПУМ в общем случае определяются видом и составом исходного сырья,

которое может быть твердым, жидким или газообразным, содержать разные относительные количества собственно углерода и прочих компонентов, включая гетероатомы, примеси и др..

Движущая сила процессов, определяющих механизмы структурных и, соответственно, текстурных трансформаций - в самопроизвольном снижении термодинамической активности углерода при переходе от соединений с высокими значениями свободной энергии образования ΔG к соединениям с малыми ΔG и, в пределе, к графиту ($\Delta G = 0$). Осуществление такого перехода требует удаления гетероатомов, трансформации sp^3 гибризованных форм углерода в sp^2 форму с соответствующим разрывом прочных связей, преодолением энергетических и геометрических барьеров, обеспечения необходимой подвижности для реконструкции и т.д. и реализуется в условиях термической или термокаталитической обработки при отсутствии или наличии окислительных агентов, восстановителей типа H₂, галогенов, активных металлических компонентов и др. (см. главу 3).

На рис. 61 показана принципиальная схема структурных трансформаций углерода на примере пиролиза каменных углей²⁵ (см. также рис. 23). Эти трансформации - результат одновременного действия реакций деструкции (расщепления) и синтеза (см. табл. 9 в разделе 3.1), в ходе которых происходит удаление гетероатомов, часть углерода из sp^3 формы переходит в sp^2 форму, часть удаляется с газообразными компонентами. В результате происходит разрушение «вертикальных» и «горизонтальных» связей между карбенами и другими фрагментами, возрастает структурная упорядоченность в пределах отдельных карбенов, а далее - коалесценция (аннелирование) и взаимоориентация соседних карбенов, что сопровождается снижением средних значений кристаллографического параметра d_{002} и увеличением значений L_a и L_c . Эта же принципиальная схема применима и к другим углеродсодержащим материалам, твердым в исходном состоянии, или образующим твердую фазу в ходе пиролитических превращений. Достигаемая в каждом конкретном случае степень структурной упорядоченности зависит от размера и мобильности образующих структуру фрагментов, вида, числа и прочности связей между ними, конкуренции реакций деструкции и синтеза, а в конечном итоге - от исходной текстуры и структуры, содержания и вида примесей и условий обработки.

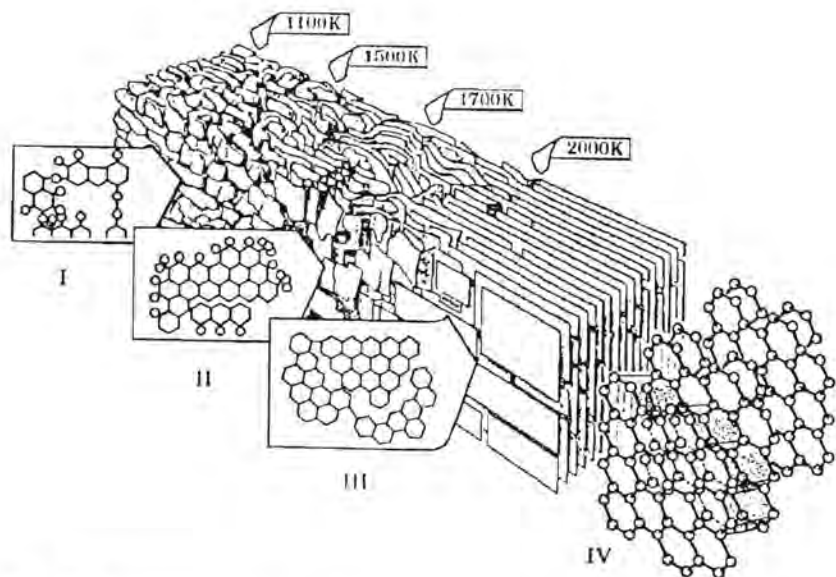


Рис. 61. Схема структурных превращений углерода по Маршу и Гриффитсу²⁵⁾.

В результате системы, начальная текстура которых описывается моделями типа «пучка неглаженных лент» (см. рис.2), состоящие из достаточно упорядоченных и взаимноориентированных карбеновых слоев, при $T > 2000$ К постепенно превращаются в графит (позиция IV на рис. 61). Системы со структурой типа «комка мятой бумаги», существенно более разупорядоченные и с большим числом трехмерных связей, достигают лишь позиций типа II или III, т.е. плохо графитизируются.

Повышение подвижности фрагментов в условиях, приводящих к пластификации и мезофазовым превращениям при 550-850 К - путем введения пластифицирующих компонентов в терморесистивные материалы, удаления примесей, катализирующих реакции случайной «сшивки», введения катализаторов, ускоряющих направленную трансформацию, недопущения окисления термопластиков и др. - может заметно усиливать достигаемую при той же температуре глубину трансформаций, т.е. степень приближения к графиту. Наиболее ярко это проявляется при каталитическом пиролизе на металлических катализаторах типа

Ni, Fe и содержащих их сплавах, где катализатор способствует дезинтеграции исходных углеродсодержащих до уровня отдельных атомов с последующим выделением графитоподобного углерода (уже при 670-870 К).

Подобный эффект каталитической трансформации углеродсодержащих проявляется как в газообразной, так и в жидкой и твердых фазах. Пример последней ситуации - каталитическая трансформация разупорядоченного твердого углерода в более упорядоченный при его термообработке в инертной среде в присутствии металлических катализаторов описанная недавно в²⁶⁾ Криворучко, Зайковским и Замараевым. Движущая сила переноса углерода и в этом случае определяется градиентом термодинамической активности углерода, убывающей с ростом степени его упорядоченности. Структурные трансформации твердой фазы углерода сопровождаются соответствующими изменениями удельной поверхности и других текстурных характеристик разных уровней. Дополнительные изменения могут быть проведены путем направленного удаления заданного количества углерода (или других компонентов) при газификации, растворении и т.д.

Рассмотрим основные пути регулирования структурных и текстурных характеристик ПУМ.

6.2 Регулирование состава поверхности ПУМ

Доступная поверхность ПУМ в общем случае образована элементами базисной (0001) и призматических (11 $\bar{2}$ 0) и (10 $\bar{1}$ 0) граней графита. Призматические грани из-за обрыва на них сеток гексагонов химически активны и обычно насыщены функциональными группами, содержащими водород, кислород и другие гетероатомы. На этих гранях происходит специфическая адсорбция полярных молекул, ионообмен и хемосорбция^{27,28)}, именно здесь начинается газификация ПУМ. Бездефектные базисные грани, наоборот, химически более инертны, здесь обычно происходит лишь физическая адсорбция, определяемая дисперсионным взаимодействием. Соответственно, значения свободной поверхностной энергии для призматических граней могут быть на порядок выше, чем для поверхности базальной грани (см. раздел 1.3).

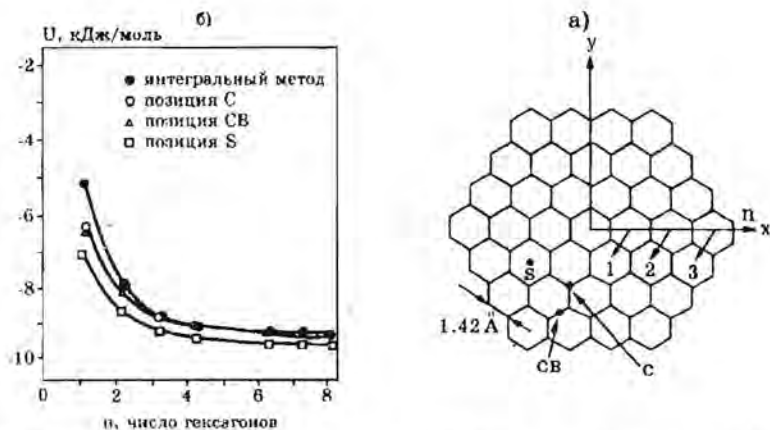


Рис. 62. Зависимость потенциала адсорбции Ag от размера («диаметра») фрагмента базальной грани графита (по²⁹): а) схема дискретных позиций размещения молекулы Ag; б) результаты расчетов для разных дискретных позиций, а также расчета методом интегрирования, диаметр фрагмента выражен через число гексагонов n.

Современные компьютерные расчетные методы позволяют уточнить и конкретизировать эти положения. В связи с этим остановимся на расчетах адсорбционного потенциала Ag на фрагментах различных граней графита, опубликованных недавно Флессом и Ван Лишаутом²⁹. Расчет основан на модели парного взаимодействия Леннарда-Джонса⁶⁻¹².

На рис. 62а показано три исследованных типа мест локализации Ag: в центре гексагона (S), прямо над атомом углерода (с) и между двумя атомами углерода (cb). На рис. 62б приведены значения адсорбционного потенциала для разных мест локализации, рассчитанные дискретным суммированием, а также интегральным методом по⁴⁷). Ось абсцисс на рис. 62б - «диаметр» фрагмента (L_a), выраженный через число гексагонов n. При $n > 3-4$ все расчеты дают близкие значения потенциала ($L > 1.5-2.0$ нм), но при $n = 1$ (один гексагон при размещении адсорбата типа S или два гексагона при размещении типа «с» и «cb») адсорбционный потенциал снижается на 20-30% (на ~40% при расчете интегральным методом).

Энергия взаимодействия в такой системе, но составленной из парных слоев гексагонов, увеличивается менее, чем на 10%,

из тройных слоев - на 3% и т.д. Аналогичные расчеты для «зигзагообразной» грани ($11\bar{2}0$) (см. рис.1), образованной пакетом из 4 слоев с межслоевым расстоянием 0.34 нм (квадрат со стороной ~2 нм) дали значения потенциала взаимодействия U, которые всего на 25% меньше значений для базальной грани с большой поверхностью. В этом случае взаимодействие минимально при размещении адсорбата в позиции между двумя торцами гексагонов, а также при расположении на расстоянии 0.23 нм над выступающим крайним углеродным атомом гексагона. Энергия адсорбции для «креслообразной» грани ($10\bar{1}0$) не рассчитывалась, но по оценкам авторов, она близка полученной для грани ($11\bar{2}0$).

Таким образом, адсорбционные свойства различных фрагментов поверхности ПУМ зависят как от типа кристаллографической упаковки атомов углерода, так и размера фрагментов. Для грани (0001) определяющим является размер L_a , а для призматических граней - размер L_c . Из данных²⁹ можно сделать дополнительный вывод: интеркаляция различных компонентов в межслоевое пространство графита, сопровождаемая ростом параметра d_{002} , как и высокие степени обгара, составляющие слой моноатомной толщины, должны относительно слабо изменять адсорбционные свойства фрагментов поверхности, соответствующих базисным граням и сильно - соответствующих призматическим граням.

Показанный на рис. 61 естественный путь трансформации углерода в пределе направлен на образование графита с малой удельной поверхностью и минимальной составляющей поверхности, соответствующей призматическим граням. Но металлические катализаторы в пределах того же обусловленного термодинамикой направления могут влиять на соотношение вкладов базисной и торцевой граней в суммарную поверхность. Так, высокотемпературные превращения на Fe катализаторах ($T > 1273$ К) приводят к образованию КВУ с коаксиально-цилиндрической ориентацией искривленных базисных поверхностей, доступная поверхность в этом случае образована почти исключительно базальной гранью. Низкотемпературные превращения на Ni и NiCu сплавах приводят к коаксиально-конической или плоско-параллельной упаковке базисных слоев, в этом случае внешняя

поверхность может быть образована призматическими гранями. Однако, изучение структуры поверхности таких волокон методами ЭМ высокого разрешения³⁰⁾ показывает, что из-за смещения слоев эта поверхность в действительности образована террасами, соответствующими поверхности грани (0001) и ступеньками из призматических граней высотой $\sim d_{002}$, ширина террас $\sim (1-3) d_{002}$, т.е. 50-70% доступной поверхности и в этом случае образована атомами углерода с упаковкой, соответствующей базисным слоям.

В табл. 39 главы 5 проведено сопоставление адсорбции и дисперсности Pd на КВУ с рассмотренной выше структурой поверхности и активированного сибуните, поверхность которого представлена как базисными гранями графита, образовавшимися при нанесении пироуглерода, так и призматическими гранями, вскрытыми при активации. Из полученных экспериментальных данных следует, что структурные особенности поверхности КВУ явно проявляются в стабилизации высокой дисперсности Pd. Подобный эффект стабилизации дисперсности Pd, нанесенной на призматические грани сажи Вулкан, описан в⁵²⁻⁵³⁾.

Поэтому каталитические методы синтеза ПУМ или трансформации структуры ранее сформированных ПУМ - эффективный способ управления структурой поверхности. Другие распространенные способы модификации поверхностных свойств - термообработка, нанесение ПУ или других покрытий, предварительное мягкое окисление, например, в жидких средах типа растворов перекиси водорода, гидрохлорита натрия, марганцевокислого калия, азотной и серной кислот и других сильных окислителей, которое радикально изменяет поверхностную концентрацию функциональных групп без существенных геометрических изменений текстурных характеристик.

Проиллюстрируем эти возможности на одном достаточно наглядном примере.

Углеродные материалы в большинстве случаев являются гидрофобными, особенно после удаления поверхностных кислородсодержащих полярных групп. Даже при наличии таких групп адсорбированная вода легко десорбируется в несравненно более мягких условиях, чем, например, из цеолитов, оксидов, алюминия, силикагелей, обычно используемых в качестве осушителей (теплота адсорбции паров воды на ПУМ близка 41.84 кДж/моль,

а на оксидных системах с гидратированной поверхностью превышает 50-80 кДж/моль). Голден и Сиркар в³¹⁾ использовали эту особенность для создания высокоэффективных осушителей на основе ПУМ для систем короткоциклового адсорбции (PSA), где необходимо сочетание высокой емкости на стадии адсорбции с легкостью десорбции, осуществляемой в изотермическом режиме при снижении давления. Гидрофилизация поверхности ПУМ осуществлена путем обработки в 45% азотной кислоте при 353 К в присутствии катализаторов - ацетатов Cu(II) или Ni(II).

Но наиболее употребительный в настоящее время способ модификации текстурных характеристик - активация ПУМ, т.е. газификация части углерода с соответствующим развитием пор заданного размера и формы.

Перейдем к общему анализу методов регулирования удельной поверхности и пористости.

6.3. Еще раз о предельных значениях поверхности и объема микропор ПУМ, конструирование микропористых ПУМ

Предельные значения поверхности A и объема микропор V_{μ} ПУМ уже рассматривались в разделе 2.4. Но этот практически важный вопрос заслуживает дополнительного обсуждения и в заключительной главе данной работы.

В разделе 2.4 оценки предельных значений основаны на модели, составленной из плоских базисных слоев квадратной формы со стороной l и толщиной слоя t . В этом случае величина удельной поверхности $A = (2/tp)(1+2t/l)$; при $\rho = 2.26 \text{ г/см}^3$, $t = 0.34 \text{ нм}$ и $t/l \rightarrow 0$ (модель плоских базальных слоев мономолекулярной толщины) получено $A \approx 2600 \text{ м}^2/\text{г}$, при $l = 1.0 \text{ нм}$ и тех же значениях остальных параметров $A \approx 4370 \text{ м}^2/\text{г}$ и т.д.. Предельный удельный объем микропор V_{μ} одинаковой ширины $2X$ в такой модели $V_{\mu} \approx 2X/tp$ (для упрощения учитываются только поры между базисными плоскостями). Например, при $t = X = 0.34 \text{ нм}$ получим $V_{\mu} = 0.885 \text{ см}^3/\text{г}$, при $X = 1.0 \text{ нм}$ и том же значении t величина $V_{\mu} = 2.6 \text{ см}^3/\text{г}$ и т.д. Близкие предельные значения A и V_{μ} получены в³¹⁾, где подобные упрощенные подходы использованы в несколько расширенном виде.

Все эти оценки, не учитывающие реальные эффекты, обус-

ловленные структурными и текстурными неоднородностями, ограниченной доступностью пористого пространства и т.д., можно было бы рассматривать как далекие от реальности чисто арифметические упражнения. Однако ПУМ с подобными характеристиками в настоящее время вполне реальны, некоторые их типы уже освоены промышленностью³²⁻³⁴).

В таблице 43, составленной по приведенным в³²⁾ данным, представлены текстурные характеристики некоторых ПУМ, полученных активацией волокон из изотропного пека (ACF). Значения удельной поверхности A рассчитаны с помощью варианта сравнительного метода, средний размер микропор d рассчитан по ТОМЗ (см. раздел 2.2.3) из изотерм адсорбции азота при 77 К, объем микропор V_{μ} определен по адсорбции азота или гелия (при 4.2 К, см.³⁴). Авторы не указывают условия активации волокон, в таблице даны результаты нашей оценки степени обгара γ (г/г исх. материала) по уравнению $\gamma = V_{\mu}\rho/(1+V_{\mu}\rho)$ при $\rho = 2.1 \text{ г/см}^3$.

Из приведенных в³²⁾ изотерм адсорбции следует, что АСФ типа Р-10 с минимальным обгаром имеет узкое распределение микропор по размерам (насыщение по N_2 при $P/P_0 \approx 0.001$), увеличение степени активации γ расширяет диапазон распределения микропор (насыщение для Р-30 при $P/P_0 \approx 0.7$), но не приводит к капиллярно-конденсационному гистерезису на изотермах адсорбции N_2 или He.

В³³⁾ даны некоторые структурные и текстурные характеристики активированных волокон, полученных из фенольных смол ($A = 1200-3000 \text{ м}^2/\text{г}$, $L_c \approx 1.1 \text{ нм}$, $L_d \approx 1.5-1.7 \text{ нм}$, $d_{002} = 0.34 \text{ нм}$) и пека ($A = 1600 \text{ м}^2/\text{г}$). В таблице 22 (раздел 3.4.2) приведены

Таблица 43. Текстурные характеристики микропористых активированных волокон (АСФ) из пека³²⁾.

марка АСФ	A м ² /г	d нм	объем V_{μ} , см ³ /г		обгар γ , г/г расчет	
			по N ₂	по He	по N ₂	по He
Р-10	-	0.8	0.37	0.55	0.44	0.53
Р-20	1310	1.1	0.90	1.24	0.64	0.72
Р-25	1560	1.25	0.91	-	0.66	-
Р-30	1860	1.5	1.13	-	0.75	-

характеристики активированных целлюлозных волокон с удельной поверхностью до 3400 м²/г и объемом микропор до 1.0-1.5 см³/г.

Появление таких ПУМ связано с разработками графитизирующихся волокон для высокопрочных углерод-углеродных композиционных материалов. Предварительная обработка таких волокон по используемой в производстве композитов технологии²³⁾ обеспечивает начальную ориентацию базисных слоев вдоль оси волокна, которая еще далека от достигаемой при высокотемпературной обработке (графитизации при 2700-3170 К), но достаточна для развития в ходе активации значений удельной поверхности A и объема микропор V_{μ} , существенно превосходящих обычные ПУМ, получаемые из твердых материалов без предварительной ориентации элементов первичной структуры.

В³²⁾ предложено называть ПУМ с удельной поверхностью A более 2000 м²/г «сверхвысокоповерхностными», оставим этот термин за ПУМ с $A > 1000-1500 \text{ м}^2/\text{г}$, называя их далее для краткости СВП ПУМ. Технология получения СВП ПУМ является фирменным секретом и в известных публикациях не раскрывается. Однако, из приведенных в табл. 43 оценок следует, что степень активации исходных волокон - 50-75%. Судя по работам³³⁻³⁸, активирующим агентом может быть СО₂, пары воды, воздух, с возможным введением каталитических добавок³⁷⁾ (см. подробнее в разделе 3.4), предварительная обработка (коксование) проводится при температурах не выше 1270 К, т.к. при более высоких температурах происходит интенсивное спекание, снижающее эффективность последующей активации. По³⁸⁾ активация графитизированных волокон уже малоэффективна (развивается объем микропор менее 0.1 см³/г).

Другая группа перспективных методов получения СВП ПУМ может быть основана на топохимических превращениях углеродсодержащих материалов с упорядоченным исходным углеродным каркасом. Здесь «рекордсменом» пока является СВП ПУМ из тефлона с $A_{БЭГ} = 3500-4100 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_{\mu} = 1.1-1.4 \text{ см}^3/\text{г}$ ^{39,40)}. Не использованы полностью, по-видимому, возможности сарана, поливинилиденхлорида, карбидов металлов и др. (см. подробнее в разделе 3.6).

Наконец, еще один потенциальный источник СВП ПУМ - различные формы активированного каталитического волокни-

того углерода (КВУ), а в недалеком будущем, возможно, фуллерены и углеродные нанотрубки.

Итак, синтез всех известных СВП ПУМ основан на использовании «предшественников» с достаточно гомогенной и упорядоченной структурой, получаемые значения A и V_{μ} близки предельным, рассчитанным на основе упрощенных моделей, рассмотренных в данном разделе и разделе 2.4. Как и следует из проведенных в разделе 2.4. оценок, увеличение объема V_{μ} сопровождается ростом удельной поверхности A и среднего размера микропор d до некоторых критических значений степени газификации $\gamma_{кр}$ ($\gamma_{кр} \approx 0.75$), при $\gamma > \gamma_{кр}$ рост объема пор должен сопровождаться снижением удельной поверхности из-за появления все более крупных пор - щелей между оставшимися графенами (см., например, рис. 29 и 30, табл.16 и т.д.).

Необходимость достаточно протяженной плоской (или практически плоской) ориентации графеновых слоев, образующих «стенки» щелевидных микропор, следует не только из условий создания максимальной поверхности и пористости. Одновременно это и условие обеспечения высокого адсорбционного потенциала, проявление особенностей заполнения микропор, их молекулярно-ситового действия.

Из рисунка 62, основанного на расчетах Флесса и Ванлишаута²⁹⁾, видно, что при размере $L_a \leq 2$ нм дальнейшее снижение степени упорядоченности заметно снижает величину адсорбционного потенциала. В плоскощелевидных микропорах, где адсорбционные потенциалы противоположных стенок складываются, роль размера L_a («глубины» микропор) еще более усиливается.

На рис. 63а показана рассчитанная в²⁹⁾ зависимость адсорбционного потенциала U от глубины микропор, выраженной через число гексагонов n . Расчет проведен для микропор шириной $H = 0.64$ нм (определение H смотри ниже) и разных позиций расположения сорбированной молекулы. Видно, что по мере перемещения вглубь микропор величина U растет, достигая стационарных значений при $n \geq 3$, т.е. на глубине более 1.5-2.0 нм, причем s-положения выгоднее с- и св-положений. Эти результаты подтверждают необходимость структурной упорядоченности ПУМ для достаточно яркого проявления их свойств как микропористых адсорбентов с порогом $L_a \geq 1.5-2.0$ нм.

Другой важнейший параметр - ширина микропор H , которую определим как расстояние между центрами поверхностных атомов углерода, расположенных на противоположных стенках плоскопараллельной микропоры (см. далее рис. 65).

На рисунке 63б приведены результаты расчетов²⁹⁾ для плоскощелевидных микропор разной ширины H . По этим расчетам адсорбционный потенциал максимален при $H = H^* = 0.68$ нм. Для пор с $H \geq 0.77$ функция $U(Z)$, связывающая потенциал с расстоянием Z от плоскости размещения центров атомов углерода, имеет два минимума (рис. 63 в) при $Z = 0.34$ нм и $(H-0.34)$ нм. В этом случае адсорбция начинается с образования мономолекулярной пленки на поверхности стенок. При $H < 0.77$ функция $H(Z)$ имеет один минимум в средней части поры (рис. 63г) с максимальной глубиной при $H = 0.68$ нм. Дальнейшее сближение стенок пор усиливает вклад отталкивающей составляющей межмолекулярного взаимодействия, в результате

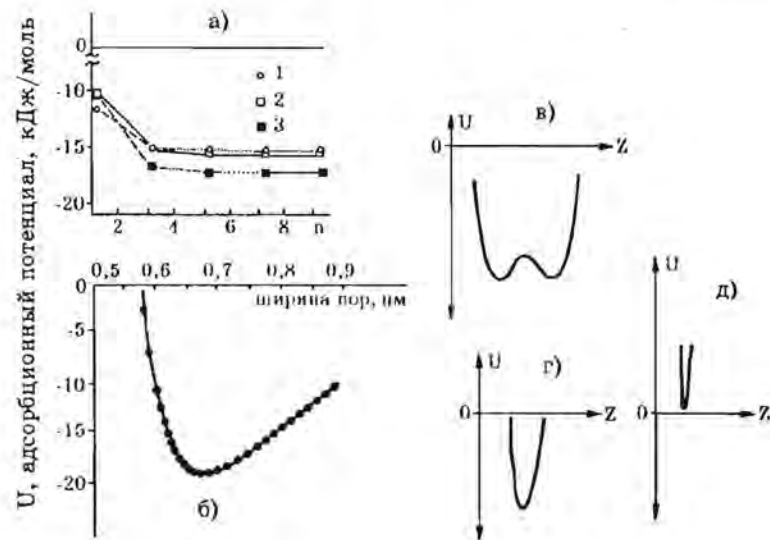


Рис. 63. Зависимость адсорбционного потенциала от: а) «глубины» микропор (выражаемой числом гексагонов n ; расчет для поры с $H = 0.64$ нм, 1 - позиция адсорбата «с», 2 - позиция «св», 3 - «s» (см. рис. 62б); б) ширины микропор H ; в), г), д) - расстояния Z от стенок пор при разных H ; (а, б - по²⁹⁾, в, г, д - по⁴³⁾).

Таблица 44. Классификация щелеобразных пор в ПУМ в соответствии с описанием адсорбции по нелокальной теории (NLT) по⁴³⁾.

Класс	Ширина Н, нм	Потенциал U(Z)	Тип заполнения
1. Мезопоры	1.36-36	два минимума	Капиллярная конденсация, свойства объемной фазы
2. Супермикропоры А	1.28-1.36	-*-	Непрерывное заполнение, преобладает притяжение
3. Супермикропоры В	0.91-1.28	-*-	Непрерывное, а затем спонтанное заполнение
4. Ультрамикропоры А	0.69-0.91	один минимум	Непрерывное заполнение, наложение притягивающей составляющей потенциала противоположных стенок
5. Ультрамикропоры В	0.69-0.60	один минимум	Непрерывное заполнение, наложение отталкивающей составляющей потенциала противоположных стенок.

суммарный потенциал снижается до нуля при $H = 0.58$ нм, а в порах с $H < 0.58$ нм изменяет знак (рис. 63 д), в таких порах самопроизвольная адсорбция N_2 при $P/P_0 \leq 1.0$ невозможна.

Габбинс с сотр. в⁴³⁾ получили подобные результаты для N_2 при 77 К. Они используют более корректный вариант расчета, базирующийся на теории нелокальной плотности поля (NLT). На основе компьютерных экспериментов выделено 5 типов пор, представленных в таблице 44.

Согласно этим результатам, заполнение мезопор начинается с мономолекулярной адсорбции, переходящей в полимолекулярную с фазовым превращением в жидкоподобное состояние при капиллярной конденсации. В супермикропорах дополнительно проявляются эффекты, связанные с возрастанием адсорбционного потенциала из-за наложения силовых полей противоположных стенок после образования на них монослоев и соответствующего уменьшения расстояния между стенками. В супермикропорах типа А это сопровождается более интенсивной полимолекулярной адсорбцией с непрерывным заполнением пространства. В более узких супермикропорах типа В усиление потенциала уже после образования только части монослоя приводит к их спонтанному заполнению. Эти особенности заполне-

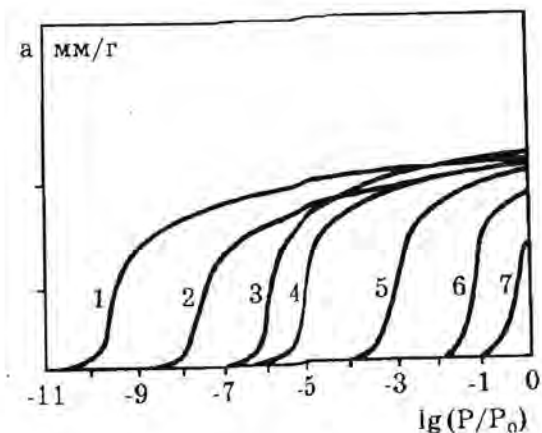


Рис. 64. Изотермы адсорбции азота при 77 К, рассчитанные в⁴³⁾ для микропор шириной Н: 1 - 0.693; 2 - 0.804 нм; 3 - 0.893 нм; 4 - 0.625 нм; 5 - 0.614 нм; 6 - 0.607 нм; 7 - 0.603 нм.

ния супермикропор в принципе подобны эффектам «кооперативного» заполнения, предложенным ранее в работах Синга (см. раздел 2.2.1).

В ультрамикропорах влияние наложения потенциалов противоположных стенок проявляется еще до образования монослоя, причем в супермикропорах типа А определяющим является наложение притягивающих составляющих потенциала, здесь с уменьшением Н потенциал адсорбции растет, а в супермикропорах типа В существенным становится наложение отталкивающих составляющих, здесь уменьшение Н сопровождается снижением значений адсорбционного потенциала до нуля при $H_{мин} = 0.60$ нм (у Флесса²⁹⁾ - при $H_{мин} = 0.58$ нм).

Дальнейшее снижение Н приводит к взаимному отталкиванию молекул адсорбата и поверхности, что исключает возможность самопроизвольной адсорбции при $P/P_0 \leq 1.0$.

На рис. 64 приведены рассчитанные в⁴³⁾ изотермы адсорбции азота (77 К) в ультрамикропорах $H = 0.90-0.60$ нм. Уменьшение размера Н в области 0.90-0.60 нм, сопровождаемое ростом адсорбционного потенциала (т.е. глубины потенциальной ямы на рис. 63 в,г), приводит к снижению относительного давления на рис. 63 в,г), при котором осуществляется непрерывное заполнение P/P_0 , при котором осуществляется непрерывное заполнение таких пор. В области $H = 0.69 \div 0.60$ нм, где уменьшение

Н сопровождается снижением глубины потенциальной ямы, для заполнения пор требуются все более высокие значения P/P_0 .

Таким образом, расчеты²⁹⁾ и ⁴³⁾ указывают на существование аномальной области геометрически доступных ультрамикropор с резко понижающимся адсорбционным потенциалом, заполнение которых возможно лишь при высоких значениях P/P_0 . В²⁹⁾ приведены аналогичные расчеты и для плоских клиновидных пор с малыми (до 10°) и большими (вблизи 90°) углами. При малых углах и малых H адсорбционный потенциал U максимален при $H = H^* = 0.69$ нм и всего на 2% ниже значения U для плоскощелевидных пор той же ширины. Молекулы в подобных узких плоскощелевидных порах располагаются на равноудаленном от стенок расстоянии, их смещение от положения H^* сопровождается снижением значений U : смещение на 0.4 нм в узкую часть «клина» снижает U до $0.80 U_{max}$, в широкую - до $0.82 U_{max}$, смещение на 0.6 нм - соответственно, до $0.57 U_{max}$ и $0.73 U_{max}$ и т.д. При больших углах конуса в области «стыка» значения U снижаются приблизительно на 25%, а в целом близки полусумме энергий для щелей с малыми углами и поверхности непористых саж.

Надежность результатов современных компьютерных исследований многократно подтверждена хорошим совпадением вычисленных и экспериментальных изотерм адсорбции и теплот адсорбции Ag и N_2 на сажах и микропористых углях^{29,41,43,48,49)}. В^{29,49)} существование предельных значений потенциала адсорбции N_2 в микропористых ПУМ разного происхождения дополнительно проверялось по изостерическим теплотам адсорбции в области предельно низких заполнений $q_0^{N_2}$. (По²⁹⁾ изостерические теплоты q связаны с потенциальной энергией U соотношением $q = -U + mRT$, где $m = 1.0$ для двухатомных и $m = 0.5$ одноатомных молекул). По экспериментальным данным⁴⁹⁾ величина $q_0^{N_2} = 15.3 \pm 0.06$ кДж/моль и не зависит от степени обгара и содержания поверхностных кислород-содержащих функциональных групп в микропористых углях из сахара, аналогичный анализ литературных данных дал несколько большее значение $q_0^{N_2} = 18 \pm 0.8$ кДж/моль (и 17.0 ± 0.3 кДж/моль для Ag). Эти значения близки к полученным в компьютерных экспериментах, а некоторые разночтения вполне объяснимы эк-

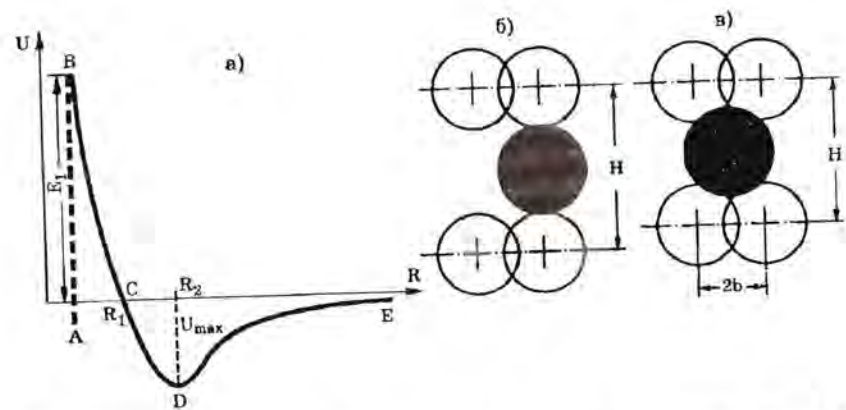


Рис. 65. Схема зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия от расстояния R между центрами молекул (а); б и в - варианты размещения адсорбированной молекулы в щели между атомами углерода (адсорбированная молекула показана черным, атомы углерода - не заштрихованы).

спериментальными ошибками.

Возможность существования микропор с понижающимся по абсолютным значениям адсорбционным потенциалом в принципе следует из анализа ранних теоретических и компьютерных исследований (см. обзоры^{47,50)}). Однако эти компьютерные эксперименты проводились более приближенными интегральными методами, и полученным критическим значениям H^* , соответствующим положению точки инверсии адсорбционного потенциала ($H^* = 0.6$ нм для He , 0.68 нм для Ar и Kr , 0.76 нм для Xe - все по⁵⁰⁾, стр.361), не придавалось большого значения. Внимание на H^* впервые было акцентировано лишь в^{29,43)}.

Ввиду этого принципиально для микропористых систем эффекта рассмотрим возможности его оценки и распространения на другие адсорбаты. На рис. 65а показана общая схема зависимости парного потенциала межмолекулярного взаимодействия от расстояния между центрами двух атомов (молекул) R .

Выделенная пунктиром часть графика АВ характеризует зону химического взаимодействия с энергией активации E_1 , а график ВСДЕ - зону ван-дер-ваальсовских (в том числе физадсорбционных) взаимодействий. Потенциал ван-дер-ваальсовских взаимодействий максимален при межмолекулярном расстоянии R_2 и равен нулю при R_1 . При этом величина R_2 равна сумме так

называемых ван-дер-ваальсовских радиусов, равных эффективным междерным расстоянием в жидкостях и молекулярных кристаллах, это расстояние по¹⁾ приблизительно на 0.08 нм превышает соответствующие ковалентные радиусы для одинарных химических связей между взаимодействующими атомами. Значения ван-дер-ваальсовских радиусов атомов и расчет ван-дер-ваальсовских размеров молекул дан, например, Полингом в¹⁾.

В свою очередь, величина R_1 равна минимальному междерному расстоянию при отсутствии химического взаимодействия, когда дальнейшее самопроизвольное сближение атомов (молекул) невозможно из-за возрастающих сил отталкивания. Форма кривой ВСДЕ обусловлена совместным действием сил притяжения, действующих на относительно больших расстояниях, и короткодействующих сил отталкивания. Для описания этой кривой наиболее часто используется уравнение Леннарда-Джонса, записанное в форме «потенциала 6-12»:

$$U(R) = 4\epsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6] \quad (117)$$

где первый член в квадратных скобках выражает компоненту отталкивания, а второй - притяжения. При $U(R) = 0$ расстояние $R = R_1 = \sigma$, где σ - сумма так называемых леннарда-джонсовских радиусов взаимодействующей пары атомов, а величина ϵ соответствует максимуму взаимодействия при $R = R_2$. Наряду с уравнением (117), часто используется уравнение Букингема, где компонента отталкивания выражается экспонентой, при взаимодействии полярных молекул в уравнение (117) вводится дополнительный член, учитывающий взаимодействие диполей (потенциал Штокмайера), для учета индуцированных диполь-дипольных и диполь-квадрольных взаимодействий используются более сложные выражения (потенциал Букингема-Корнера) и т.д.¹⁰⁸⁾ Разные расчетные подходы приводят к несколько различающимся значениям σ и ϵ , но их смысл не меняется, величина σ соответствует междерному расстоянию при $U(R) = 0$, а ϵ - максимуму потенциала при $R = R_2$. Значения леннарда-джонсовских (или «кинетических») радиусов определяются в экспериментах по расстоянию молекулярных пучков, вязкости газов, отклонением их поведения от идеального¹⁰⁸⁻¹¹⁰⁾.

Значения σ соответствуют взаимодействию модельных молекул, а в случае мно-

гоатомных молекул используют различные сферические приближения с заменой молекулы сложной формы на эквивалентную по эффективности взаимодействия сферу (методы расчета значений σ для сложных молекул разработаны Китайгородским¹⁰⁹⁾. В то же время расчеты ван-дер-ваальсовских размеров, базирующиеся на ван-дер-ваальсовских радиусах атомов, длинах и углах химических связей между ними, позволяют более полно выражать структурные характеристики взаимодействующих молекул, именно эти размеры наиболее широко используются в адсорбционной практике. Однако при этом часто не уделяется должного внимания зависимости размеров молекул адсорбата от характера и энергии его взаимодействия с поверхностью адсорбента.

Отметим, что при сферической аппроксимации и использовании для описания графиков типа ВСДЕ на рис. 65а уравнения Леннарда-Джонса с параметрами 6-12 значения $R_1 = \sigma$ и R_2 связаны соотношением $R_2 = \sigma 2^{1/6} = 1.1225\sigma$. График изменений потенциала на рис. 65а относится к парному взаимодействию, например, одной молекулы азота с одним атомом углерода. Учет всех парных взаимодействий адсорбированной молекулы азота с атомами углерода увеличивает как притягивающую, так и отталкивающую компоненты взаимодействия и в общем случае должен изменять (уменьшать) характерные размеры R_1 и R_2 . Из сравнения этого графика с графиками потенциала в микропорах (рис. 63) следует, что возникает некоторое положение R_2 , соответствующее максимуму взаимодействия, и положение R_1 , соответствующее нулевому взаимодействию. Эти новые расстояния зависят от молекулярных свойств адсорбента и адсорбата, но могут коррелировать с величинами R_1 и R_2 для парных взаимодействий. Проведем соответствующие оценки. Ван-дер-ваальсовские размеры молекулы азота равны 0.30 нм и 0.406 нм (при длине связи $N \equiv N$ 0.106 нм и атомным ван-дерваальсовском радиусе 0.15 нм¹⁾). В расчетах⁴³⁾ для азота принято значение σ_{NC} , равное 0.3494 нм, из расчетов следует, что $H^* = 0.69$ нм $\approx 2\sigma_{NC} = 0.6988$ нм; $H^*/H_{мин} = 1.15$. Аналогично, в расчетах²⁹⁾ для Ag принята величина $\sigma_{AgC} = 0.345$ нм, $H^* = 0.68$ нм $\approx 2\sigma_{AgC} = 0.69$ нм; $H^*/H_{мин} = 1.19$.

В табл. 45 сопоставлены ван-дер-ваальсовские и леннарда-

Таблица 45. Ван-дер-ваальсовские и леннард-джонсовские размеры молекул типичных адсорбатов и некоторые оценки H^* и H^{**} .

Газ	Ван-дер-ваальсовские размеры по Поллингу ¹⁾		Леннард-джонсовские размеры		
	длина	ширина	$\sigma_{гг}^*1$	$H^{**}=\sigma_{гг}+\sigma_{сс}$	H^* по ⁵⁰⁾
He	0.30	~0.30	0.258-0.263	0.60	~0.60 ^{*4}
Ne	0.32	0.32	0.279-0.275	0.62	~0.61 ^{*4}
Ar	0.384	0.384	0.342-0.340	0.68	0.69-0.68 ^{*4}
Kr	0.396	0.396	0.361-0.360	0.70	~0.68 ^{*4}
Xe	0.436	0.436	0.400-0.410	0.74-0.75	~0.76 ^{*4}
воздух	-	-	0.361-0.362	0.70	-
H ₂	0.31	0.24	0.291-0.287	0.63	-
N ₂	0.41	0.30	0.360-0.371	0.70-0.71	0.69
O ₂	0.39	0.28	0.343-0.346	0.68-0.69	-
CO	0.42	0.37	0.359-0.376	0.70-0.72	-
CO ₂	0.51	0.37	0.39-0.44	0.73-0.78	-
NO	0.405	0.30	0.347-0.317	0.69-0.66	-
N ₂ O	0.42	0.37	0.381-0.459	0.72-0.80	-
SO ₂	0.528	0.40	0.429	0.77	-
CH ₄	0.42	0.42	0.380-0.382	0.72	-
C ₂ H ₆	0.396	0.49	0.442-0.395	0.78-0.74	-
C ₃ H ₈	0.65	0.49	0.506-0.564	0.85-0.90	-
n C ₄ H ₁₀	0.578	0.49	0.500-0.497	0.84-0.84	-
i C ₄ H ₁₀	0.65	0.598	0.534-	0.87	-
n C ₅ H ₁₂	0.728	0.49	0.577-	0.92	-
n C ₆ H ₁₄	0.882	0.49	0.591-	0.93	-
C ₆ H ₁₂	0.67	0.49	0.609-	0.95	-
C ₆ H ₆	0.62	(0.34) ^{*2}	0.527-	0.87	-
CH ₃ OH	0.483	0.49	0.358	0.70	-
C ₂ H ₅ OH	0.537	0.49	0.445-	0.70	-
H ₂ O	0.38	0.315	0.283 ^{*3}	0.62	-
CCl ₄	0.581	0.581	0.588-	0.93	-
CHCl ₃	0.57	0.37	0.422-	0.76	-
CH ₂ CH ₂	0.50	0.44	0.423-	0.76	-

*1- левый предел значений σ - по результатам измерения вязкости, правый - из второго вириального коэффициента; 2 - «ширина» молекул; 3 - по¹¹¹⁾; 4 - по⁵⁰⁾, остальные по²⁹⁾ и ⁴³⁾.

джонсовские размеры молекул ряда типичных адсорбатов, первые рассчитаны по¹⁾, вторые - взяты из приведенных в¹⁰⁸⁾ экспериментальных значений. Дополнительно даны значения

$H^{**} = \sigma_{гг} + \sigma_{сс}$, где $\sigma_{гг}$ и $\sigma_{сс}$ - леннард-джонсовские диаметры рассмотренных газов и углерода в графите, причем $\sigma_{сс} = 0.3412$ нм по⁴³⁾. Значения H^{**} сопоставлены с H^* , полученными в адсорбционных компьютерных исследованиях⁵⁰⁾ (стр. 361), значения для азота и аргона взяты из²⁹⁾ и ⁴³⁾.

Кроме того, из данных¹¹⁴⁾ можно оценить значения H^* для CH₄: величина $H^* = 0.69$ нм, $H_{мин} = 0.62$ нм, т.е. $H^*/H_{мин} = 1.11$, а значение H^* близко приведенной в табл. 45 величине $H^{**} = 0.72$ нм. Но подобные корреляции весьма приближены и возможность их использования даже для оценок сомнительна из-за недостаточной определенности значений σ .

Так, в¹²⁷⁾ приведены результаты аналогичных расчетов критического размера H^* для ряда простых двухатомных молекул с учетом несферичности их формы. Получены значения H^* : 0.572 нм для N₂, 0.544 нм для O₂, 0.542 нм для CO₂, 0.541 нм для CO и 0.548 нм для H₂, которые отличаются от приведенных выше. Для аргона величина $H^* = 0.575$ нм, для He 0.508 нм. Отличия значений H^* обусловлены, в частности, тем, что при малых заполнениях линейные молекулы ориентированы преимущественно параллельно поверхности щелей.

Из результатов¹²⁷⁾ также следует, что для молекул Ar, He и H₂ должна быть предпочтительнее диффузия по поверхности в направлении {1010}, где величина энергетических барьеров почти в четыре раза ниже, чем в направлении {1121}. Для остальных рассмотренных линейных молекул предпочтительное направление поверхностной диффузии отсутствует, т.к. диапазоны возможных изменений энергетических барьеров перекрываются.

Особенности заполнения ультрамикropор типа В с $H < H^*$ показаны на рис. 64, остановимся на их роли в массообмене. Прежде всего, отметим, что зависимость потенциала U от L_z (рис. 63а) должна приводить к «засасыванию» адсорбированной молекулы от периферии в центральную часть микрощели, на глубину не менее 2 гексагонов (т.е. 0.8-0.9 нм). Аналогичное самопроизвольное смещение от периферии к центру должно происходить и при адсорбции на фасетированной поверхности сж (рис. 62).

Диффузия адсорбированных молекул в ультрамикropористых ПУМ по²⁹⁾ определяется не скоростью транспорта в инди-

видуальных микропорах, а скоростью переноса из одной микропоры в другую, где каждая микропора выступает как адсорбционный центр. Среднее время жизни молекулы в адсорбированном состоянии на центре с потенциалом взаимодействия U равно⁵¹⁾: $\tau = \tau_0 \exp(-U/RT)$, где τ_0 - период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном поверхности. Принимая по⁵¹⁾ для ПУМ $\tau_0 = 5 \cdot 10^{-14}$ с, при 77 К и $U = -17$ кДж/моль $\tau = 1.710^{-2}$ с; при $U = 16$ кДж/моль $\tau = 3.6 \cdot 10^{-3}$ с; при $U = 15$ кДж/моль $\tau = 7.610^{-4}$ с и т.д., следовательно, транспорт адсорбированных молекул должен лимитироваться преодолением пор с размерами, близкими H^* (по²⁹⁾ - размерами $H^* \pm 0.05$ нм). На основе такой модели в²⁹⁾ получено уравнение для расчета коэффициентов диффузии при предельно низких концентрациях:

$$D_0 = (\lambda/2\xi)(8RT/\pi M)^{1/2} \exp(-E/RT) \quad (118)$$

где λ - длина "прыжка", пропорциональная среднему расстоянию между активными центрами, принимаемая равной $\sim L_a$, ξ - фактор извилистости (~ 4), M - молекулярный вес адсорбата, E - средний адсорбционный потенциал в микропорах, остальные обозначения соответствуют общепринятым. Рассчитанные по такой модели значения D_0 при 250-275 К для N_2 и Ag отличаются от экспериментально измеренных всего в 10 раз, простое уменьшение значений коэффициента извилистости, и увеличение значений λ (при расчете использованы значения $L_a = 2$ нм) практически устраняет эти расхождения.

Модель²⁹⁾ легко объясняет корреляцию между энергией активации диффузии и изостерическими теплотами адсорбции, и, например, разделение N_2 и O_2 обусловлено не разницей их геометрических размеров, а чисто кинетическим фактором, обусловленным несколько большей энтальпией адсорбции N_2 . Кроме того, легко объяснима и экстремальная зависимость коэффициентов диффузии от степени заполнения адсорбционного объема. Согласно данной модели, заполнение при низких содержаниях адсорбтива лимитируется временем задержки в порах с максимальным адсорбционным потенциалом, после их заполнения молекулярный транспорт в решетке пор осуществляется по порам с меньшим потенциалом, т.е. малым временем задержки τ . Адсорбат наименее мобилен в порах с размером

$H^* \pm 0.05$ нм, в клинообразных порах его мобильность повышается, а в порах, размеры которых близки молекулярным ($0.1-0.63$ нм), может быть сопоставима с мобильностью в порах размером порядка 10 нм.

Габбинс с сотр. в⁴³⁾ более осторожны в прогнозах, указывают на зависимость адсорбционного потенциала как от структуры адсорбента, так и характеристик адсорбата, отмечают необходимость более детального учета дефектной структуры графитоподобных слоев, вида и размещения функциональных групп, эффектов взаимосвязанности пор (при малом отношении длины к ширине микропор возникает возможность взаимного влияния соседних пор на их заполнение) и т.д. Ближайшие планы этой группы исследователей предусматривают компьютерные эксперименты с разнообразными адсорбатами, развитие методов расчета распределения пор в широкой области значений H , более полное сопоставление результатов компьютерных и физических экспериментов⁴³⁾.

Результаты рассмотренных работ^{29,43)}, а также^{41,42,44-46)} демонстрируют необозримые возможности методов компьютерного моделирования, которые в современном, явно взрослеющем периоде своего развития, уже требуют корректировки многих сложившихся положений, в том числе использованных в предыдущих главах.

Так, доступность пористого пространства в модели решетки полостей и горл в случае микропористых систем может лимитироваться не просто сужениями-горлами, а участками с максимальным адсорбционным потенциалом. При распространенном определении горл как сужений малой протяженности местам с высоким потенциалом соответствуют полости (узлы) с шириной, близкой H^* и длиной не менее 1-2 нм. При этом значения H^* мало зависят от адсорбата. В этом случае для анализа проницаемости и молекулярно-ситовых эффектов представляется полезной проработка перколяционной задачи узлов (см. раздел 1.5), где проницаемость определяется долей N_a/N_0 и распределением узлов с высоким адсорбционным потенциалом (где N_0 - общее число узлов).

При пространственно-однородном распределении таких узлов молекулярно-ситовые эффекты должны проявляться наиболее ярко при превышении пороговых значений N_a/N_0 , когда

Таблица 46. Газопроницаемость микропористых углеродных пленок из полиимидов (пленка Картон 800).

адсорбат	He	N ₂	O ₂	CO ₂
проницаемость П				
10^{10} нсм ³ см				
см ² · с · см Hg	5.1	0.26	1.2	13
ПМ ^{1/2}	10.2	1.37	6.8	86.2
изостерические теплоты адсорбции на микропористых ПУМ, кДж/моль				
по ⁵⁵⁾	1.46	14.2-19.2	13.4-17.5	17.1-26.7
по ⁵⁶⁾	-	13.3	10.9	22.6

доля узлов с низким адсорбционным потенциалом мала и они образуют лишь изолированные кластеры, непосредственно не связанные с внешней поверхностью. В этом случае все пористое пространство обладает молекулярно-ситовыми свойствами. Такие УМС могут быть созданы лишь на базе ПУМ с высокой степенью упорядоченности и взаимориентации графенов.

При меньшей доле N_a/N_0 в области сосуществования кластеров из узлов с низким и высоким адсорбционным потенциалом возможны лишь локальные проявления молекулярно-ситовых свойств. Это соответствует обычным микропористым ПУМ, содержащим набор пор всех размеров. Но в области больших значений N_a/N_0 объем пор со свойствами микропор может превышать их действительную долю N_a/N_0 , особенно вблизи порога перколяции, а при малых значениях N_a/N_0 равен доле таких пор.

Весьма перспективен поиск систем с $H < H^*$, совмещающих способность высокоселективной сепарации молекул с разными индивидуальными критическими значениями H_i^* с разделением из-за чисто геометрического фактора. Но многие вопросы до сих пор остаются недостаточно ясными. Для иллюстрации сохраняющихся проблем в табл. 46 приведены результаты недавних исследований⁵⁴⁾ газопроницаемости однородных микропористых углеродных пленок из полиимида Картон 800. Пленки получены из поли (4, 4'-оксидифенилен пиромеллитимида) медленной карбонизацией при 1073 К (3 град/мин), толщина пленки 20 мкм. По эффективности разделения бутана и изобутана

эти пленки подобны цеолитам с эффективным размером пор 0.43 нм.

В таблице приведена измеренная в⁵⁴⁾ газопроницаемости П при 293 К и перепаде давлений 1 атм, дополнительно даны расчетные значения параметра ПМ^{0.5}, характеризующего перенос по механизму Кнудсена (где М - молекулярный вес), а также заимствованные из^{55,56)} значения начальных изостерических энтальпий адсорбции использованных газов на микропористых ПУМ.

Из таблицы видно, что проницаемость П_{CO₂} в два раза больше проницаемости гелия, а по величине параметра ПМ^{0.5} превосходит даже в 10 раз. Это указывает, что проницаемость адсорбирующихся газов в значительной степени связана с их дополнительным переносом в виде сорбированной фазы. Учитывая относительно высокую температуру (293 К), наиболее адсорбирующимся в данном случае является CO₂, адсорбция N₂ и O₂ должна быть мала, и пренебрежимо мала для He. Это подтверждают и приведенные значения теплот (энтальпий) адсорбции на микропористых ПУМ, которые получены в⁵⁵⁾ из анализа результатов 62 публикаций и в⁵⁶⁾ из газохроматографических измерений. Несмотря на расхождение численных значений, общая тенденция интенсивности адсорбционного взаимодействия соответствует ряду: CO₂ > N₂ ≈ O₂ > He. Значения энтальпий адсорбции в общем коррелируются с значениями проницаемости, но различия в проницаемости O₂ и N₂ не совсем понятны, их возможное объяснение - в особенностях адсорбции N₂, O₂ и CO₂ в ультратонких порах вблизи точки инверсии адсорбционного потенциала H* (одно из гипотетических объяснений может быть основано на приведенных в табл. 45 значениях H* : пусть размер части пор меньше характерных для CO₂ значений H*_{CO₂}, чем можно объяснить высокую проницаемость CO₂. Для N₂ и O₂ критические значения H* близки, в этом случае определяющим является разница энтальпий адсорбции. Рассчитанное по уравнению (118) соотношение коэффициентов диффузии O₂/N₂ соответствует соотношению экспериментально измеренных проницаемостей при разнице энтальпий адсорбции 3.88 кДж/моль, что в целом не противоречит эксперименту).

Данный пример демонстрирует необходимость дальнейшего

развития и согласования с физическим экспериментом современных компьютерных вычислительных исследований. В частности, очень желательны эксперименты по диффузии в доступных микропорах при $H < H^*$. Одновременно этот же пример показывает и непрерывно расширяющиеся возможности развивающейся технологии современных ПУМ. По данным⁵⁴⁾ полиимидные пленки типа Karton выпускаются промышленностью (фирма Toya-Du Pont Inc.). Наряду с Karton-800, в⁵⁴⁾ описана полиимидная пленка PI-800, имеющая практически тот же доступный для CO_2 объем (равновесные величины адсорбции CO_2 при 298 К и давлении 700 мм.рт.ст. для Karton-800 ~60 нсм³/г, для PI-800 ~64 нсм³/г), но меньший эффективный размер пор (~0.43 нм), величины адсорбции бутана и изобутана на PI-800 ~1.5 и ~6.0 нсм³/г, для Karton-800 - соответственно, ~21 и ~2.5 нсм³/г. Те же авторы в⁵⁷⁾ описали и углеродную макропористую пленку, получаемую растворением поли(-4,4'оксидифенилен пиромеллитовой кислоты) в N,N-димилацетамиде (DMA) с последующим застудневанием в смеси DMA и воды, сушкой, имидизацией при 473 К и медленной карбонизацией (3 град/мин) при температурах до 1073 К. Эта пленка имеет однородные поры размером 0.1-1.0 мкм с суммарным объемом 2.1 см³/г и может использоваться для фильтрации жидкостей или аэрозолей.

В⁵⁸⁾ описано получение высококачественных графитовых блоков произвольной формы из пачек полиимидных пленок Karton или PI термообработкой в аргоне при 2700-3273 К. Плотность блоков 2.24-2.25 г/см³, $d_{002} = 0.3354-0.3358$ нм, электрические и термические свойства близки характеристикам монокристаллического графита. Совершенство такого графита обусловлено высокой структурной упорядоченностью всех промежуточных продуктов его синтеза, начиная с исходного полиимиды. При температурах до 1273 К по⁵⁸⁾ образуется высокоупорядоченный карбонимид, теряющий азот при $T > 1273$ К и трансформирующийся в графит при $T > 2273$ К.

Наконец, в⁵⁹⁾ описано получение и некоторые свойства тонких полиимидных пленок (6 и 0.5 мкм), по составу близких Karton, нанесенных на углеродные волокна диаметром 7 мкм с последующей карбонизацией (1073 К) и графитизацией (3073 К). После карбонизации пленка образует гомогенный углеродный

слой без разрывов и трещин, плотно прилегающий к поверхности углеродного носителя. При температурах графитизации на пленке образуются складки без появления трещин. Графитизируемость таких пленок несколько хуже, чем тех же пленок, нанесенных на плоскую поверхность (получены значения d_{002} , соответственно, 0.3362 и 0.3369 нм), что авторы⁵⁹⁾ объясняют наличием складок, а не кривизной поверхности носителя (зависимость между графитизируемостью и кривизной поверхности см. в¹⁶⁰⁾). Адсорбционные свойства таких пленок в⁵⁹⁾ не изучались.

Эти примеры показывают, что из весьма близких по составу исходных компонентов в условиях во многом общей технологии могут быть получены углеродные материалы с резко различающимися текстурными и эксплуатационными характеристиками.

Ультрамикропористые пленки из полиимидов - один из примеров современных углеродных молекулярных сит (УМС). В общем случае, практический интерес могут представлять УМС в виде: а) пленок; б) блочных изделий или гранул с гомогенным распределением ультрамикропор по всему объему и наличием более широких транспортных пор; в) селективно проницаемых покрытий (пленок), расположенных на поверхности пористых или непористых гранул, блоков, конструкционных изделий из материалов разного состава и структуры.

УМС типа «а» интересны для задач сепарации газов и жидкостей, создания защитных атмосфер и т.д., типа «б» и «в» - многих задач адсорбции и катализа, в том числе селективного выделения, хранения, дозирования, или селективной переработки разнообразных компонентов с соответствующими молекулярными размерами.

Основные способы получения УМС рассмотрены в главах 3 и 4; значительная часть требований к исходным материалам следует из проведенного в данном разделе анализа. Подытожим эти результаты. Принципиально возможными представляются четыре основных способа получения УМС.

1. Селективное удаление части компонентов, например, при карбонизации полимеров типа полиимидов, сарана, ПВДХ и др., топохимическом разложении карбидов металла, тефлона, окислительной или восстановительной газификации (активации) коксов и т.д..

2. Регулируемое спекание ПУМ при $T > 1100$ К до создания пор необходимого размера.

3. Регулируемое введение углеродных (или других) компонентов в пористые матрицы, например, пиролитического или «каталитического» углерода из газовой фазы, полимеров и смол из жидкой фазы с их последующей карбонизацией и, при необходимости, активацией (не исключена возможность и механического втирания твердофазного углерода в пористые матрицы).

4. Прямой синтез ультрамикropористых систем, например, типа «гигантских» фуллеренов с цеолитоподобной структурой или направленный синтез «предшественников» УМС.

Варианты 1 и 2 реализуются с образованием достаточно больших объемов микropор при условии определенного уровня регулярности структуры исходных углеродсодержащих материалов. Супермикropористые или даже мезопористые ПУМ с большой суммарной пористостью, получаемые при топохимических превращениях карбидов, тефлона и др. могут быть доведены до уровня ультрамикropористых УМС с необходимым эффективным размером пор путем регулируемого спекания.

При получении УМС из графитизирующихся полимеров типа целлюлозы, ПАН, пека и др. уровень исходной регулярности должен, по-видимому, уравниваться необходимым уровнем дефектности, т.к. окислительная активация чрезмерно упорядоченных углеродных систем не приводит к развитию микropористости. Это связано, по-видимому, с необходимостью микроблочного строения оптимальных предшественников УМС, когда образование ультрапор - результат удаления отдельных графенов или микроблоков. Из рассмотренных выше результатов компьютерного моделирования²⁹⁾ следует, что минимальный размер L_3 в УМС должен быть не ниже 2 нм, оптимальный размер L_2 , по-видимому, близок $(1-3)d_{002}$.

УМС в виде пленок могут быть получены переработкой полимерных материалов в строго контролируемых условиях по вариантам 1 и 2, эти же варианты применимы для получения УМС в виде гранул, блоков и др.

Механизмы структурных и текстурных трансформаций, происходящих при термообработке в инертных средах, изложены в разделе 3.1.4. Оптимальные режимы такой обработки позволяют регулировать объем и распределение пор по размерам всех

уровней (способ 2). При выборе режима такой обработки необходимо учитывать возможность как усадки, обусловленной ростом плотности твердой фазы, так и набухания, связанного с продолжающимся газовыделением, в том числе из-за газификации гетероатомов типа O, N, S. В качестве дополнительной иллюстрации многообразия возможных процессов на рис. 66 приведены результаты выполненных в⁶⁸⁾ исследований изменений текстуры ряда коксов в температурном диапазоне 1813-3153 К (1540-2880°C).

Исследовалось три кокса с разными исходными структурными и текстурными характеристиками: игловидный кокс из пека IG, нефтяной электродный кокс M с мозаичной структурой и промышленный металлургический кокс VSZ. Термообработка до каждой заданной температуры T_m в области $T < (T_m - 50^\circ\text{C})$ проводилась при скорости нагрева 20 град/мин и 10 град/мин в области температур $T > (T - 50^\circ)$ с часовой выдержкой при T_m . Из представленных на рис. 66 гистограмм распределения объема пор по эффективным размерам и значений объема мезо- и макро- пор виден сложный характер происходящих трансформаций. Максимумы объема мезопор при 1650-1700°C и 2300-2350°C хорошо коррелируют с темпом выделения серы в виде CS_2 и объясняются соответствующим набуханием. Одновременно появляются «вторичные» микropоры с суммарным объемом около 0.01 см³/г. Рост объема макропор в области $T_m > 2500^\circ\text{C}$ после полного удаления серы можно объяснить увеличением размера щелей между «выпрямляющимися» упорядоченными углеродными слоями, на что указывает снижение значения параметра d_{002} от 0.3375 нм при 2500°C до 0.3360 нм при 2880°C.

Дополнительно рассмотренные результаты иллюстрируют важность оптимизации режима термообработки: для устранения эффектов набухания скорость газовыделения в объеме не должна превышать скорость дегазации, что, в свою очередь, требует учета размеров, пористости и пластичности обрабатываемого изделия, состава, количества и темпов выделения газифицирующихся компонентов.

Для контроля за изменениями объема зерна и пористости при термообработке, удалении или введении дополнительных компонентов можно использовать приведенные ранее уравнения (71-84) - для случая удаления части компонентов, или (92-

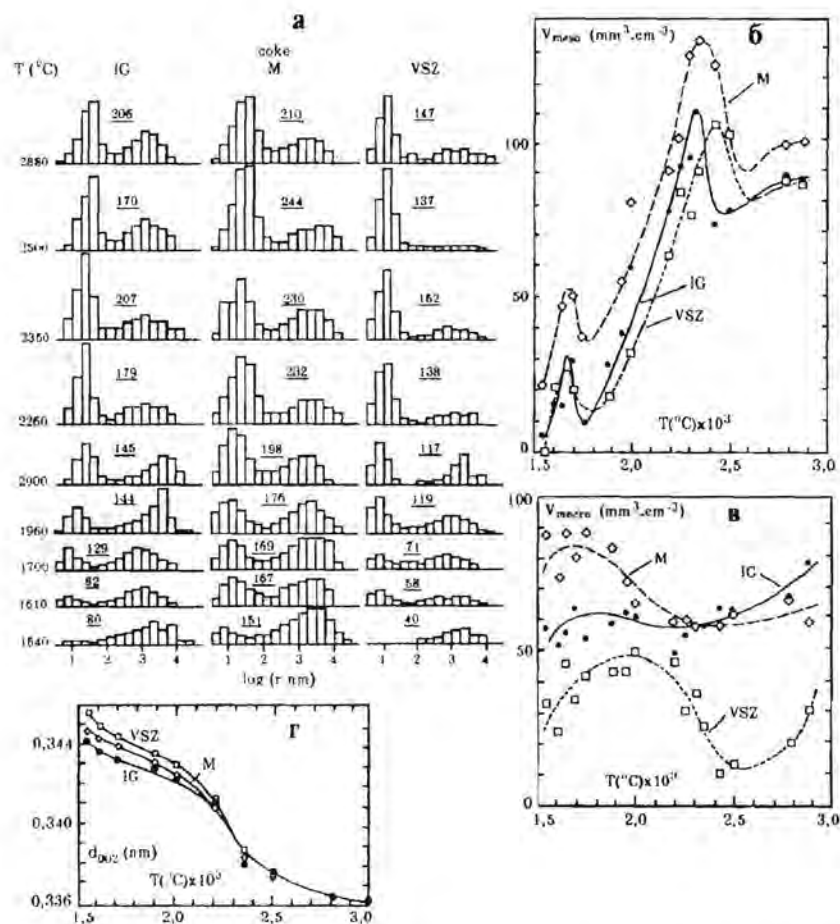


Рис. 66. Изменения структуры и текстуры коксов при термообработке: а) гистограммы распределения объема пор по характерным размерам, б), в) - изменения суммарного объема мезо- (б) и макро- (в) пор в зависимости от температуры; г) изменения параметра d_{002} (по данным⁶⁸).

98) - при введении компонентов. Но одна и та же обработка может приводить как к росту, так и снижению объема зерна и пористости или, по крайней мере, удельного объема пор некоторых типов. Поэтому целесообразно иметь более универсальные уравнения, позволяющие оценивать наличие и направле-

ние изменений объема зерна, пористости и удельного объема различных разновидностей пор.

В разделе 3.1.4 из общего определения кажущейся плотности как $\delta = m/V$ (где m и V - масса и полный объем ПУМ в виде гранул или другого изделия) получено универсальное соотношение типа

$$\delta/\delta_0 = (m/m_0)(V_0/V) = (1-\gamma) V_0/V \quad (71')$$

Здесь и далее параметры с нулевым индексом относятся к исходному, без индекса - конечному или промежуточному состоянию. Величина $\gamma = (m_0 - m)/m_0$, причем $\gamma > 0$ при уменьшении массы (удалении части компонентов), и $\gamma < 0$ при введении дополнительных компонентов, т.е. увеличении массы. Уравнение (71') позволяет по известным значениям γ и кажущейся или насыпной плотности (см. уравнение 24) легко определять направление и величину объемных изменений зерна. Для этого перепишем (71') к виду

$$f_v = V/V_0 = (1-\gamma) \delta_0/\delta \quad (71'')$$

где f_v - коэффициент объемных изменений. При $f_v > 0$ происходит увеличение объема, при $f_v < 0$ - уменьшение объема зерна, при $f_v = 0$ внешние размеры зерна не изменяются.

Для оценки изменений суммарного удельного объема пор V_Σ и удельных объемов отдельных групп пор V_i несложно получить другое достаточно универсальное соотношение:

$$V_\Sigma = \frac{K}{1-\gamma} [V_{\Sigma,0} + \gamma / \rho_K] = \sum_i V_i = \sum_i \frac{K_i}{1-\gamma_i} (V_{0,i} + \gamma_i / \rho_{K,i}) \quad (119)$$

где коэффициент K равен отношению измеряемого объема к расчетному, ρ_K - средняя плотность вводимых или удаляемых компонентов, $V_{0,i}$ - начальный объем пор типа i , K_i , γ_i , ρ_i относятся к порам типа i , где

$$V_i = \frac{K}{1-\gamma_i} (V_{0,i} + \gamma_i / \rho_{K,i}) \quad (120)$$

При появлении дополнительных пор за счет деблокировки ранее существовавших (но не доступных), набухания или образования новых пор в слое компонента, осажденном на внешней

поверхности $K > 1.0$; при уменьшении размера зерна за счет объемной усадки, блокировки части пор, или выгорании приповерхностного слоя $K < 1.0$, при отсутствии подобных дополнительных эффектов $K = 1.0$. При этом эффекты блокировки-деблокировки как и усадки или набухания относительных групп пор при $V_S = \text{Const}$ могут не влиять на внешние размеры зерна ($f_V = \text{Const}$), в остальных случаях следует ожидать симбатность изменений параметров f_V и K .

В результате уравнение (71) и (119-120) расширяют возможности анализа объемных изменений при обработках углеродных материалов, а вместе с полученными ранее уравнениями (87-91, 99-107, 112) для расчета изменений удельной поверхности могут быть полезны для направленного регулирования этих текстурных характеристик с помощью способов 1-3.

Способ 3, основанный на регулируемом введении углерода в пористые матрицы, дополнительно позволяет получать системы как с гетерогенным (пленочным), так и гомогенным пространственным распределением микропор. Оптимальным в этом случае является совмещение 1 и 3 способов путем введения веществ-предшественников, склонных к образованию регулярных структур (полимеров, смол, претерпевающих мезофазовые превращения и др.) и использования режимов, обеспечивающих, например, образование ламиллярных слоев пироуглерода и др. Селективность УМС с гомогенным пространственным распределением микропор при практически неизбежном распределении их размеров в некотором диапазоне может управляться с учетом соотношений теории перколяции (см. раздел 1.5): поры с размером вне заданного диапазона не должны образовывать непрерывных кластеров. Для УМС с гетерогенным покрытием аналогичное условие распространяется на пленку. Примеры использования методов этого класса - см. в разделе 4.3. Из недавних публикаций назовем работу Верма⁶¹⁾, в которой нанесение малых количеств ПУ из пропилена на промышленные УМС повысило их селективность в разделении смеси O_2 -Ar при 293 К.

Прямой синтез УМС типа гигантских фуллеренов¹²⁾, ориентированных карбиновых слоев⁶⁾ и других систем с ультрамикропорами заданного размера - дело будущего (возможно недалекого). Но направленный синтез "предшественников" с упорядоченной структурой, обеспечивающей получение УМС при пос-

последующей карбонизации, активации или других способах удаления части компонентов - задача, уже реализуемая в настоящее время. Примером являются рассмотренные выше полиимиды, а также саран, ПВДХ и др.. Для перевода разупорядоченного углерода в более упорядоченный перспективно использование описанной в²⁶⁾ твердофазной каталитической трансформации, а также жидкофазных трансформаций, обусловленных введением каталитических и некаталитических добавок, способствующих мезофазовым превращениям на начальной стадии карбонизации. Последний вариант использован в⁶²⁾, где описано получение УМС из некоксующихся каменных углей путем смешения их с пеком и компонентами фенол-формальдегидной смолы с последующей карбонизацией при 673-1173 К. Изменение соотношения компонентов и режима карбонизации (время, температура) позволило получить УМС с узким распределением пор, регулируемым в диапазоне 0.37-0.43 нм (объем микропор 0.08-0.2 см³/г). Показана эффективность таких УМС для выделения N_2 из воздуха в изотермическом короткоцикловом режиме при 293 К (процесс PSA, см. ниже).

К этой же группе «синтетических» методов можно отнести и модификацию свойств УМС (или других ПУМ) в восстановительной или окислительной среде, при обработке галогенами, соединениями серы, азота, фосфора и др.. Такая обработка может существенно влиять на сорбционные, ионообменные и другие поверхностные свойства, подробный обзор на эту тему дан в⁶³⁾ (стр. 259-333). Но эти изменения, как правило, связаны с энергетическим, а не геометрическим фактором - изменением энергии специфического (не дисперсионного) взаимодействия. Действительно, функциональные группы в основном расположены на торцах графенов и вряд ли могут образовывать сплошной геометрически непроницаемый ряд, однако, например, адсорбция молекул воды при высоких концентрациях на полярных функциональных группах с существенно большей вероятностью может сопровождаться и блокирующим эффектом.

Приведенные варианты получения УМС в совокупности с материалом предыдущих глав и уравнениями для расчета текстурных изменений при добавлении и удалении компонентов или изменении плотности части компонентов могут служить основой для направленного выбора условий получения УМС с желаемыми текстурными характеристиками.

6.4. Формирование текстуры ПУМ на уровне мезопор (1-100 нм) и макропор (>100 нм)

Управление объемом мезо- и макро- пор в общем случае осуществляется теми же рассмотренными выше способами 1-4, но в других масштабах линейных размеров, и требует учета ряда специфических особенностей, во многом связанных с тем же линейным масштабом.

Так, развитие мезопор методами активации часто требует больших обгаров ($\gamma > 0.5-0.7$), что может быть экономически не оправдано. Во многих случаях эта проблема разрешима за счет рационального подбора исходного сырья, например, использования твердых углеродсодержащих материалов, имеющих уже в исходном состоянии достаточно большой объем мезо- или макро- пор. Если эти поры недостаточно взаимосвязаны, то газификация нужна лишь для создания необходимой степени связности.

Синтетические методы получения систем с крупными мезо- и макропорами могут базироваться на введении добавок, легко удаляемых после формовки изделия методами газификации или растворения. В качестве подобных «выгорающих» добавок можно использовать и углеродные компоненты с достаточно разупорядоченной структурой или КВУ с активной внешней поверхностью, образованной преимущественно торцевыми гранями графита.

Практически универсальной в данном случае представляется технология сибунита (см. раздел 4.3), где заданный объем и размер мезо- или макропор реализуется соответствующим подбором дисперсности, условий формовки и количеством исходной сажи, нанесенного пироуглерода, а объем микропор - степенью газификации. Очень широки возможности каталитических методов: от осаждения КВУ в пористом пространстве исходных матриц или осаждения без матриц (см. раздел 5.3) до газификации твердых углеродных материалов в присутствии металлических катализаторов заданной дисперсности (см. раздел 3.3). Последний вариант, насколько известно, пока не используемый на практике, может быть основан на известном эффекте развития пористости при окислении графита нанесенными на него металлами^{64,66}, где для Co, Ni, Zn, Pt характерна миграция по поверхности базальной грани с образованием следов окисления в виде каналов, а для Fe, Ag, Mn - миграция перпен-

дикулярно поверхности базальной грани с образованием «коллоидцев». Но в общем случае, тип образующихся пор зависит от окислителя и многих других факторов, а многие металлы проявляют оба типа поведения⁶⁴. Размер таких пор равен размеру частиц металла, соответственно, нанесение металлов заданной дисперсности и последующее окисление в контролируемых условиях позволяет регулировать мезо- и макро- пористость. В⁶⁷ описано эффективное регулирование мезопористости при активации целлюлозных коксов, импрегнированных хлоридами щелочных металлов, Zn, Al, фосфатами, боратами и др.. Интересные мезопористые ПУМ могут быть получены при вскрытии полостей трубчатых КВУ путем их селективной газификации.

Наконец, макропористость может эффективно регулироваться режимами измельчения и формовки частиц определенной фракционного размера или смешением определенных фракций, выбором связующего, условий формовки и сушки. Для конструирования текстур с заданными характеристиками могут быть полезны приведенные в главах 1-5 расчетные уравнения.

6.5. Перспективы применения ПУМ в адсорбции и катализе

Активные угли и различные композиции на их основе - наиболее универсальные средства для очистки воздуха от вредных и отравляющих веществ; обесцвечивания, удаления запахов и привкуса из питьевой воды; обработки бытовых и промышленных отходов и т.д. (см. Введение). Здесь вместо утомительного перечисления конкретных задач, в которых используются или могут использоваться ПУМ (этот список при желании может занять не одну страницу), сформулируем принципиально основные задачи функционального применения ПУМ и соответствующие требования к ПУМ.

1. Очистка от примесей. В этом случае главное - степень очистки, адсорбционная емкость, а дальнейшая судьба адсорбционных примесей может иметь второстепенное значение и они могут, например, сжигаться в концентрированном виде после десорбции или уничтожаться вместе с адсорбентом. Очищаться могут газы, жидкости и твердые тела (например, при их обезгаживании с помощью адсорбционных насосов).

2. Концентрирование и выделение компонентов из газов и

жидкостей. В этом случае наиболее важны полнота разделения и степень концентрирования, а также достаточная легкость проведения десорбции с сохранением цельности выделяемых компонентов. Примеры - адсорбционная хроматография, разделение газов, рекуперация паров растворителей.

3. Хранение газообразных или конденсированных компонентов, например, ацетилена или метана в баллонах с адсорбентом, позволяющее снизить давление в баллоне без уменьшения его емкости. В этом случае главное - адсорбционная емкость единицы объема при заданном рабочем давлении, легкость десорбции.

В принципе к этому же классу функциональных задач могут быть отнесены и ПУМ, используемые как носители катализаторов или в газоадсорбционной хроматографии, а также носители биологических, лекарственных и других препаратов. В этих случаях важнейшие требования к носителю - обеспечение заданной дисперсности и надежной фиксации нанесенных компонентов, максимальная степень их использования, отсутствие нежелательного побочного влияния на активность, сохранение оптимальных свойств нанесенных компонентов.

4. Углеродные материалы как катализаторы, здесь важнейшее требование - высокая активность, селективность и стабильность.

5. Углеродные материалы в адсорбционных тепловых машинах - аккумуляторах тепла или холодильных машинах, основанных на использовании экзотермичности адсорбции и эндотермичности десорбции, здесь наиболее важными являются удельные тепловые эффекты.

Эффективность использования ПУМ во всех рассмотренных классах задач определяется их удельной активностью и поверхностью, а во многих случаях зависит от объема и размера микропор (и также мезопор) и суммарной пористости. В результате создания все более совершенных ПУМ с регулируемыми структурными и текстурными характеристиками повышает эффективность их использования, расширяет возможности, масштабы и сферы применения. Кратко рассмотрим ближайшие перспективы использования ПУМ в приведенных классах основных задач.

6.5.1. Применение ПУМ в адсорбционных задачах очистки, концентрирования и разделения

Развитие многих современных «высоких» технологий определяется чистотой используемых материалов, т.е. зависит от со-

Развитие многих современных «высоких» технологий определяется чистотой используемых материалов, т.е. зависит от совершенства техники очистки и разделения, базирующейся, как правило, на адсорбционных методах. Другая обширнейшая группа задач связана с защитой окружающей среды, где, учитывая гигантские масштабы газовых выбросов и жидких стоков, существует обширный плацдарм для применения адсорбционных методов, позволяющих не только очищать, но и выделять компоненты отходов для их утилизации. Иллюстрацию перспективности ПУМ можно было бы ограничить уже этими достаточно емкими примерами.

Другие многочисленные варианты использования ПУМ в современной промышленности приведены, например, в монографиях Кельцева⁶⁹) и Стекли с соавт.⁶³). Приведем лишь некоторые из них. Это глубокая очистка H_2 , He , O_2 , Ar , воздуха, проводимая при 77 К и давлении до 15 МПа (в том числе H_2 для жидководородных пузырьковых камер Вильсона - до остаточного содержания N_2 - 10^{-9} % объема), отбензинивание природного или нефтяного газа (выделение бензиновых фракций) при 293 К и давлении ~ 0.1 МПа, выделение ацетилена с исходным содержанием 3-8 % из продуктов окисления CH_4 , сероочистка газов и нефтепродуктов от H_2S , CS_2 , SO_2 , меркаптанов, рекуперация летучих растворителей, включая CS_2 и хлорорганику, извлечение металлов из отходящих газов, нефтепродуктов и растворов, используемых при гидрохимическом выделении Au , Ag и других из руды⁶³) и т.д..

Перечисленные задачи решаются с помощью ПУМ. Наряду с этим наблюдается тенденция в распространении ПУМ и на другие адсорбционные задачи, где традиционно использовались адсорбенты на минеральной основе (цеолиты, силикагели, оксиды алюминия). Один из примеров приведен в конце раздела б.2, где на основе работы³¹) показано, что замена традиционных минеральных осушителей на ПУМ с окисленной поверхностью может повысить эффективность сушки в процессе PSA.

Несколько слов о процессах PSA (pressure swing adsorption), в русскоязычной литературе их называют «короткоцикловой безнагревной адсорбцией» или КБА⁷¹), которые получают в последнее время все большее распространение^{31,70-74,112}). Как следует из русскоязычного названия, это короткоцикловой адсор-

Таблица 47 Адсорбционно-текстурные характеристики некоторых промышленных УМС.

Тип УМС	MSA-A	MSA-5A	MSA-B	MSA-C	AX-21	BPL	PVDC
Уд.поверхн. АБЭТ, м ² /г	-	-	-	-	2500	900-1000	1100
Объем микропор, см ³ /г	0.13	0.18	0.21	0.23	1.30	0.44	0.40
Диаметр микропор, нм	0.4	0.5	0.6	0.7	0.95*	1.4	0.5-0.6
Суммарный объем пор, см ³ /г	0.34	0.56	0.59	0.61	3.50	0.94	0.40

* в⁷⁵⁾ дана явно ошибочная величина 9.5 нм.

бционный процесс, где собственно стадия адсорбции проводится при давлении до 8 атм, а десорбция - при той же температуре и давлении 1 атм (в другом варианте - адсорбция при 1 атм., а десорбция - при пониженном давлении), продолжительность стадий адсорбции и десорбции - порядка 1 минуты. Впервые процесс PSA предложен Скарстромом в⁷²⁾ для выделения O₂ из воздуха с использованием активных углей, в современном варианте установки PSA обеспечивают выделение O₂ с концентрацией 99.9% и N₂ с концентрацией 99.5%, селективность обусловлена более быстрой диффузией O₂ в объем микропор⁶⁹⁾. Эти результаты получены при использовании цеолитов в качестве адсорбентов, но в последнее время в связи с усовершенствованием УМС наблюдается возврат от цеолитов к углеродным адсорбентам. Преимущества УМС - в гораздо меньшей чувствительности к парам воды, адсорбция которой резко снижает эффективность цеолитов, и даже при введении дополнительной системы осушки воздуха требует периодической термической регенерации цеолитов.

В настоящее время процессы PSA на основе УМС используются для осушки газов, разделения воздуха на N₂ и O₂, очистки H₂ от CO (при 223 К) и углеводородных примесей⁶⁹⁻⁷⁴⁾, но применение этих процессов быстро расширяется. Эти процессы наиболее эффективны при использовании УМС.

В таблице 47 приведены характеристики некоторых распространенных промышленных марок УМС: углей типа MSC японской фирмы Такеда (по данным⁷⁵⁾), BPL фирмы Calgon Corp., AX-21 фирмы AMOCO и PVDC фирмы British Petroleum Co. (все последние - по данным⁷⁶⁾).

Распространение процессов PSA в значительной степени

обусловлено эффективным решением проблемы регенерации адсорбента (десорбции адсорбатов) - наиболее сложной и энергоемкой стадии обычных адсорбционных процессов, определяющей глубину очистки, расход и срок службы адсорбата, а в конечном итоге - основные капитальные и эксплуатационные затраты на очистку газовых или жидких потоков. Современные методы регенерации адсорбентов подробно рассмотрены в⁷⁴⁾, а здесь лишь добавим, что в случае ПУМ появляется уникальная возможность проведения регенерации непосредственно с помощью электрического тока, вполне экономически оправданная в ряде случаев, регенерация облегчается также высокой теплопроводностью углеродных материалов.

В области сепарации газов и жидкостей заметных успехов следует ожидать в связи с прогрессом в разработке селективных углеродных мембран^{54,57,59,77)}. При разделении газов с разной адсорбируемостью на микропористых ПУМ, как показали Баррер с сотр. еще в 60-ых годах⁷⁸⁾, может возникнуть уникальная ситуация, когда более адсорбирующийся газ полностью заполняет объем микропор, блокируя транспорт неадсорбирующихся газов. В то же время сорбирующийся газ, при градиенте его парциальных давлений на разных сторонах мембраны, транспортируется за счет его непрерывной адсорбции с одной стороны и десорбции с другой. Ранее эту уникальную возможность удавалось реализовать лишь в модельных экспериментах с герметизированными по торцам гранулам ПУМ. В настоящее время разрабатываются мембраны на основе УМС как из специально обработанных пленок, так и различных композиций с нанесением слоев пироглерода, полимеров и т.д. или, наоборот, путем введения частиц микропористых ПУМ в непористые пленки⁷⁹⁾.

В более крупнопористых мембранах аналогичный эффект может осуществляться за счет капиллярной конденсации сильно адсорбирующихся компонентов, еще более крупнопористые мембраны - эффективное средство для разделения жидкостей и фильтрации аэрозолей.

6.5.2. Применение ПУМ в адсорбционных аккумуляторах для хранения газов и паров.

В этой области наиболее актуальная задача, до сих пор фак-

тически не решенная - разработка ПУМ для поглощения CH_4 при давлении 2-4 МПа в количествах, эквивалентных его хранению в баллонах при 15-20 МПа. Снижение давления резко снижает массу баллона, позволяя заменить стальные баллоны на баллоны из угле- или стеклопластика, что делает рациональным перевод автотранспорта на экологически чистое топливо - CH_4 ^{80,81}). В этой задаче важнейшим параметром является величина адсорбционной емкости ПУМ a_v , отнесенная к единице объема адсорбера (баллона), именно которую и следует сравнивать с объемом CH_4 , сжатого до 15-20 МПа.

Рассмотрим особенности этой задачи на примере анализа данных⁸¹), где исследовалась адсорбция CH_4 на трех промышленных образцах УМС в диапазоне давлений до 6.8 МПа. Данные⁸¹) и результаты их анализа приведены в табл. 48 и 49, где a_v и a_m - величины адсорбции CH_4 при 6.8 МПа и 293 К, отнесенные соответственно, к единице массы УМС и единице объема адсорбера; ϵ_μ и ϵ_1 - объем микропор в единице объема зерна и суммарная пористость зерна, ϵ_2 - пористость слоя, т.е. объем промежутков между гранулами, отнесенный к объему слоя адсорбента.

Отметим, что по приведенным в⁸¹) данным, величины адсорбции CH_4 в области давлений 2.7-4.8 МПа мало зависят от давления (область насыщения изотерм адсорбции).

Из таблицы 48 видно, что аккумулирующая способность всех исследованных УМС не достигает значений 150-200 нсм³/см³, обеспечивающих эквивалентную замену стальных баллонов. Максимальные значения a_v , полученные для PVDC (УМС из ПВДХ или сарана) обусловлены малыми значениями «паразитарной» пористости ϵ_2 . Для учета этого обстоятельства в табл. 49 при-

Таблица 48 Данные⁸¹) по адсорбции CH_4 на промышленных УМС.

адсорбент	адсорбция CH_4		ϵ_μ	ϵ_1	ϵ_2	V_μ / V_Σ
	$a_{пл}$, нсм ³ /г	a_v , нсм ³ /см ³				
BPL	126.0	60.2	0.27	0.63	0.37	0.425
AX-21	256.2	79.8	0.24	0.79	0.33	0.30
PVDC	134.4	92.4	0.34	0.59	0.07	0.58

Таблица 49. Результаты дополнительного анализа данных⁸¹) по адсорбционному аккумулярованию CH_4 при высоких давлениях.

адсорбент	расчетные величины адсорбции, нсм ³ /см ³ при $\epsilon_2 = 0.07$		
	a_v	на единицу объема микропор α_k	a_{max}
BPL	92.6	354.1	208.8
AX-21	110.7	498.7	366.3
PVDC	92.4	288.7	165.5

ведены результаты пересчета данных для BPL и AX-21 для ситуации с $\epsilon_2 = 0.07$, т.е. при условии соответствующей формовки и упаковки гранул этих адсорбентов. Такой пересчет приводит к росту a_v , но полученные величины попрежнему не достигают желаемого уровня. Далее, в табл. 49 приведены расчетные значения параметра α_k , равного отношению величин адсорбции CH_4 к объему микропор, определенных по адсорбции N_2 . При 77 К этот параметр характеризует качество адсорбента, наилучшим по этому показателю является AX-21. Но сопоставление значений α_k с приведенными ранее в табл. 47 средними размерами микропор в этих адсорбентах показывает отсутствие прямой корреляции, что может объясняться особенностями распределения микропор в этих адсорбентах, участием только части микропор в адсорбции CH_4 при 298 К и высоких давлениях или эффектом H^+CH_4 .

Введение «параметра качества» α_k позволяет получить общее уравнение для расчета величин адсорбции a_v в слое адсорбционного аккумулятора:

$$a_v = \alpha_k (V_\mu / (V_\Sigma + 1/\rho)) (1 - \epsilon_2) = \alpha_k (V_\mu / V_\Sigma) \epsilon_1 (1 - \epsilon_2) \quad (121)$$

где V_μ и V_Σ - объем микропор и суммарный объем пор (в см³/г), ρ - плотность ПУМ. Путь достижения максимальных значений a_v : увеличение соотношения V_μ / V_Σ до значений близких единице, повышение удельных значений «показателя качества» α_k и значений ϵ_1 при $V_\mu / V_\Sigma \approx 1.0$, снижение величин ϵ_2 до минимальных, необходимых для обеспечения массообмена. В табл. 49 приведены рассчитанные по уравнению (121) значения a_{max} , полученные при $V_\mu / V_\Sigma = 1.0$ и тех же значениях ϵ_1 при $\epsilon_2 = 0.07$. В этой модельной ситуации расчетная адсорбционная емкость превосходит минимально-необходимую для рациональной эк-

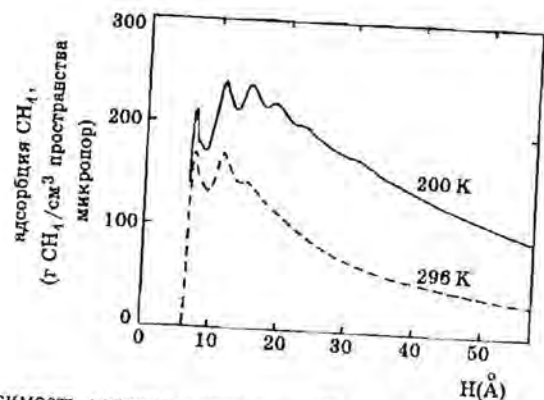


Рис. 67. Зависимость величин адсорбции CH_4 , Γ ($\text{г CH}_4/\text{см}^3$ микропор) от ширины микропор H при 200 К и 296 К (по расчетам¹¹⁴).

сплуатации таких адсорбционных аккумуляторов в автотранспорте. Но использованные «экспериментальные» значения α_k^* еще не являются предельными.

На рис. 67 приведены результаты расчетов адсорбции CH_4 на модельных УМС, проведенных Габбинсом и Таном в¹¹⁴) на основе нелокальной теории функционала плотности. Результаты даны в виде зависимости избыточной адсорбции в единице объема микропор α_k^* от их ширины H (т.е. адсорбции за вычетом плотности газовой фазы). Левый максимум графика для 296 К соответствует $H = H^*$, понижение α_k^* с ростом H обусловлено снижением адсорбционного потенциала (см. раздел 6.3), максимальная величина которого в единицах $U_{\text{max}/k} = 148.1$ К. Но далее, несмотря на снижение значений потенциала, величина удельной адсорбции возрастает из-за появившейся возможности размещения дополнительных молекул. На графике для 200 К в результате появляется несколько отчетливых максимумов, соответствующих изменениям плотности упаковки молекул. Средняя величина α_k^* для пор с $H = 0.75\text{--}1.5$ нм по¹¹⁴) равна 71.5 мМоль/ см^3 , что соответствует $\sim 1.6 \times 10^3$ нсм³/ см^3 и в 3 раза превышает максимальное «экспериментальное» значение $\alpha_k^* = 510^3$ нсм³/ см^3 , полученное для АХ-21.

Таким образом, задача создания адсорбционных аккумуляторов метана принципиально разрешима, необходимы высокоемкие УМС и оптимизированная на всех стадиях синтеза технология их получения. При этом, как следует из рис. 67, максимальная адсорбционная емкость УМС определяется двумя факто-

рами: величиной адсорбционного потенциала и геометрией упаковки молекул в микропорах, в результате оптимальная ширина микропор УМС соответствует области $H = H^* + \Delta H$.

Адсорбционные аккумуляторы газов также могут найти применение в баллонах для газовых зажигалок, баллонах с бытовым газом и т.д., а также в качестве малогабаритных демпферов, сглаживающих колебания давления газов в магистралях.

Следует ожидать и более широкого распространения принципа адсорбционного демпфирования в широком интервале давлений (включая атмосферное и область пониженных давлений), основанного на способности ПУМ адсорбировать дополнительное количество компонента при повышении его концентрации и десорбировать при снижении концентрации. Это принцип позволяет сглаживать колебания концентрации, например, на входе в промышленные каталитические реакторы, обеспечивать дозировку необходимых компонентов и т.д.¹¹³).

6.5.3. Катализаторы, хемосорбенты и носители на основе ПУМ.

Каталитическая активность неимпрегнированных ПУМ, привлекающая последнее время все больше внимания, описана в обзорах^{63,82-85}), в 1990 году этому был посвящен специальный выпуск *Catalysis Today* (том 7, N 2), поэтому ограничимся кратким перечислением основных реакций (табл. 50).

Важнейшим промышленным процессом до недавнего времени было лишь получение фосгена из CO и Cl_2 ($6.4 \cdot 10^5$ тонн/год в 1983 г. по⁸²) - промежуточного продукта синтеза многих органических веществ, а также SO_2Cl_2 ⁸²). Сейчас все больше внимания уделяется использованию ПУМ для очистки от H_2S , SO_2 , NO_x и CO как в режимах термокatalитического окисления, так и при использовании ПУМ как хемосорбента с периодической десорбцией накапливающихся продуктов (чаще - серы и серосодержащих). В⁸⁷) предложен комбинированный метод, в котором ПУМ, полученный из отходов, сначала используется для поглощения SO_2 при 373-473 К с образованием поверхностных групп SO_4^{2-} (сорбируется ~ 0.02 г/г ПУМ), далее сорбент охлаждается до 293-323 К и используется для поглощения NO_2 (0.03-0.04 г/г). Регенерация может проводиться при 473-573 К с выделением NO , CO и CO_2 , причем NO и CO взаимодействуют на этом же адсорбенте-катализаторе с образованием N_2 и CO_2 .

Таблица 50. Основные каталитические реакции на неимпрегнированных углеродных материалах (по^{63,82}).

Тип реакции	Примеры
Реакции с участием O ₂	$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $\text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{NO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2$ $2\text{Fe}^{2+} + (\text{O}) + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{SO}_3^{2-} + (\text{O}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ окисление щавелевой кислоты, креатинина, бутил меркаптана, а также неорганических ионов и др. в водных растворах.
Реакции с участием H ₂	$\text{H}_2 - \text{D}_2$ обмен $\text{H}_2 + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{HDO} + \text{HD}$ конверсия орто-пара-водорода $\text{RX} + \text{H}_2 \rightarrow \text{RH} + \text{HX}$ (X = Cl, Br) $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{H}_2$ $\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
Реакция с участием галогенов	$\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow 2\text{HBr}$ $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$
Полимеризация/изомеризация	$3\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6$ α-олефины → полиолефины, изомеризация двойной связи $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+} + \text{NH}_4^+ \rightarrow$ $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
Другие реакции	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CO}_2$ $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+$ разложение перекиси бензоила $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$

В⁸⁸) активированные углеродные волокна из ПАН, обработанные H₂SO₄ без отмывки с последующей термообработкой в

азоте при 623-873 К использовались для окисления NO до N₂ (и CO₂) при 423-773 К без обычных добавок NH₃ или CO. При P_{NO} = 2.7 кПа и T = 423 К окисляется ~4.6 мкмоль NO/г мин, при 773 К - 5.9 мкмоль/г мин (удельная поверхность ПУМ - 1090 м²/г).

Эти примеры показывают перспективность ПУМ как катализаторов и хемосорбентов, при этом многие детальные механизмы происходящих процессов до сих пор остаются спорными⁸²⁻⁸⁵), а их дальнейшее изучение должно способствовать вскрытию новых возможностей и расширенному применению ПУМ для решения подобных задач. В связи с этим отметим недавний обзор Отмани с соавт.⁹⁰), где вновь проанализированы результаты по активации O₂ на поверхности ПУМ и саж. Авторы выделяют два основных типа мест на поверхности ПУМ: места типа I с высокой плотностью делокализованных π-электронов, образованных элементами граней (0001), и места типа II с высокой плотностью локализованных электронов, соответствующие элементам граней (1120) и (1010) (см. раздел 1.3). Авторы приводят аргументы, доказывающие, что участки типа II активны в реакциях с атомарным кислородом, а типа I - в активации молекулярного кислорода O₂, который мигрирует и активно вступает в химическое взаимодействие на участках второго типа. Отметим, также, что по⁸⁶) каталитическая активность ПУМ в реакции конверсии NO повышается, если при синтезе ПУМ в его структуру введен азот (вводился в виде пиридина). Таким образом, потенциал использования ПУМ как катализаторов и хемосорбентов далеко не исчерпан и хранит много новых неиспользованных возможностей.

Еще более велики потенциальные возможности использования ПУМ как носителей катализаторов с широко варьирующими структурными и конструкционными характеристиками.

По Стайлзу⁸²) нанесенные на ПУМ катализаторы уже используются в промышленности для проведения многих сотен реакций. Это реакции тонкого органического синтеза, включающие практически весь спектр процессов гидрирования, изомеризации и гидрогенолиза (синтез фармацевтических и душистых препаратов, красителей, пестицидов, гербицидов и других биологически активных веществ), а также крупнотоннажные производства полупродуктов для синтеза полиуретанов, полиэфиров, нейлона, гидроочистки нефтяных фракций и т.д.^{85,86,89}

Вводимые активные компоненты-металлы платиновой группы, в том числе в виде сульфидов и галогенидов, сульфидированные молибдаты Ni, Co, W, хлориды меди, железа, алюминия, ртути, ацетата цинка и ртути и т.д.. Катализаторы с металлами платиновой группы - основа реакций тонкого органического синтеза (селективное гидрирование двойной или тройной связи, ненасыщенных альдегидов в насыщенные спирты, восстановление карбоновых кислот в спирты, нитробензола в анилин и т.д.), сульфидированные катализаторы широко применяются при селективном гидрировании нитросоединений, дополнительные возможности открывает использование графитоподобных ПУМ, интеркалированных щелочными, щелочноземельными металлами, металлами платиновой группы или сульфидом палладия⁸²).

Локализация и дисперсность наносимых активных компонентов должна регулироваться направленным синтезом носителей, с оптимизированными характеристиками, их предобработкой перед введением активных компонентов, режимом введения и последующей обработки катализатора. Оптимизация носителя включает формирование заданного химического и энергетического профиля поверхности и заданной геометрии всех текстурных уровней.

В общем случае на поверхности ПУМ можно выделить по крайней мере три типа центров избирательной фиксации введенных компонентов⁹¹). Это элементы поверхности базисной грани (центры типа A_1 по⁹¹), фрагменты, образованные элементами граней (1120) и (1010) - центры типа A_2 , и доступные для вводимого компонента микропоры, которые могут быть названы центрами типа A_3 . При этом центры типа A_1 наиболее энергично взаимодействуют с лигандами и другими группами ароматического типа, центры типа A_2 , где сосредоточены поверхностные функциональные группы, определяют ионообменное взаимодействие, а центры типа A_3 могут проявлять молекулярно-ситовые свойства. Количественные соотношения между типами центров задаются условиями синтеза, выбором исходных углеродсодержащих компонентов и способами их переработки. Ионообменные свойства центров типа A_2 могут радикально изменяться режимами предварительной термообработки, в том числе обеспечивающими переход от преимуществен-

но анионообменных к катионообменным свойствам⁹²) (см. раздел 1.3). Дополнительные центры могут быть обусловлены введенными гетероатомами серы, азота, галогенов и др., а также различными структурными дефектами. Кроме того, при использовании высокоупорядоченных форм углерода возможно образование интеркаляционных соединений. Взаимодействие с центрами A_2 может быть также связано с образованием хелатных комплексов.

Закрепленные (иммобилизованные) металлокомплексы справедливо относят к «третьему поколению» катализаторов^{91,93}). Это поколение стирает границы между «гомогенным» и «гетерогенным» катализом, сочетая легкость отделения продуктов реакции в гетерогенном катализе с высокой селективностью гомогенных катализаторов, обусловленной молекулярной структурой их заранее сконструированных активных центров. Первоначально такие катализаторы делали на основе ионообменных смол или оксидных носителей^{91,94,95}), но использование углеродных носителей, еще явно несовершенных, сразу позволило получать ряд высокоэффективных катализаторов^{91,95,96}). Дальнейшие успехи этого многообещающего типа катализаторов, базирующегося на «высоких технологиях» молекулярного синтеза активных центров, зависят от совершенства носителей, степени приближения их структурных и текстурных характеристик к оптимальным для каждой конкретной ситуации, т.е. в конечном итоге - точности «сборки» носителя, также требующей «высоких технологий».

Аналогичная ситуация складывается и в не менее перспективной области биокатализа на иммобилизованных ферментах^{97,98}). Проблемы и преимущества иммобилизации здесь по сути те же. Многообещающим представляется использование как ПУМ с разнообразными структурными и текстурными характеристиками, так и пористых углерод-минеральных композиций, представляющих различные комбинации «фильных» и «фобных» участков. Вариации структуры и текстуры носителя позволяют воздействовать на конформационные изменения ферментов, повышать их стабильность, активность и селективность, регулировать действие ингибиторов и т.д.⁹⁷). Подобные иммобилизованные ферменты и лекарственные препараты уже начинают использоваться и в лечебных целях^{95,97}).

Иммобилизация микроорганизмов на поверхности микропористых ПУМ широко используется и в биосорбционных (БСО) методах очистки сточных вод, где при сравнении с обычной биочисткой теми же микроорганизмами обеспечивается более полное глубокое окисление, интенсифицируемое за счет эффективной аэрации, дополнительно поглощаются компоненты, обычно неусваиваемые бактериями¹⁷⁾. Специфика БСО в том, что частицы ПУМ постепенно покрываются слоем бактериальных клеток толщиной 1-20 мкм и более (размер самих клеток 50-100 мкм), в состав этой оболочки дополнительно включаются посторонние коллоидные примеси, часть оболочки периодически может отрываться из-за отмирания клеток, соударений гранул при аэрации и т.д.. Из-за одновременного действия ряда разных процессов детальные механизмы БСО остаются во многом спорными; не однозначна, например, роль энзимов с эффективным размером ~1 нм, которые продуцируются клетками в поры^{100,101)}, но этот недостаток не препятствует расширяющемуся распространению БСО.

Увеличение суммарной массы и постепенное некоторое снижение активности адсорбентов БСО требует их периодической регенерации. Смирнов в¹⁷⁾ выделяет три основных группы методов регенерации адсорбентов, используемых для задач водоочистки: а) химическая регенерация ($T < 383$ К с обработкой жидкими или газообразными реагентами, чаще - щелочными растворами, иногда - в многоступенчатом процессе с последовательной обработкой несколькими реагентами); б) низкотемпературная термическая ($T = 373-673$ К, обычно в токе паров воды или инертных газов) и в) высокотемпературная (при $T \sim 1073$ К и более, часто - с дополнительной доактивацией в парах воды или CO_2). Режим «в» используется как правило, периодически, после нескольких циклов регенерации в более мягких условиях, не обеспечивающих во многих случаях полное восстановление свойств ПУМ, в то время как проведение регенерации в режиме «в» может сопровождаться повышением адсорбционных свойств. Но регенерация ПУМ - это во всех случаях энергоемкая и дорогостоящая операция, зачастую ограничивающая применение сорбционных методов или делающая более эффективной замену регенерации на сжигание дешевого адсорбента. Продолжительность межрегенерационного периода ($t_{мп}$) может быть су-

щественно увеличена при предварительном озонировании воды, так, по приведенным в^{17,102)} данным, промышленное озонирование на водопроводной станции в г.Мюльгейм позволило увеличить $t_{мп}$ от 1-1.5 месяцев до 2-3 лет.

Микробиологические методы могут также успешно использоваться для аэробного окисления пирита и серосодержащих органических соединений до H_2SO_4 ^{103,104)} и в целом рассматриваются в ряду наиболее перспективных способов будущих технологий прямой конверсии угля, высоковязких нефтей и битумов *in situ* не только в продукты пиролиза или частичного окисления, но и в CH_4 , бензол, бифенил, нафталин и др.^{104,105)}. Здесь большие надежды возлагаются на достижения геной инженерии, способной изменять и адаптировать известные типы микроорганизмов в более приспособленные для решения биотехнических задач¹⁰⁵⁾. В этом направлении возможно создание бактериальных комплексов на адсорбентах, способных к эффективной адсорбции из жидких и даже газовых сред с достаточно продолжительной саморегенерацией.

А в заключение этого раздела - о некоторых перспективах использования фуллеренов в качестве катализаторов.

Первоначально фуллерены рассматривались лишь как химически инертную и стабильную экзотическую форму углерода. Однако, по мере роста их доступности для исследований расширялся и диапазон установленных их особенностей для каталитического ряда уже полученных результатов небезинтересен для катализа. Начнем с того, что по¹¹⁵⁾ фуллерены обратимо адсорбируют N_2 и Ag, но необратимо - O_2 ; максимум хемосорбции O_2 приходится на диапазон 360-380°C, где поглощается $\approx 0,7$ моля O_2 /моля C_{60} . В Ag при 670-700°C начинается сублимация фуллерена C_{60} , но часть его ($\approx 20\%$) не возгоняется даже при 900°C¹¹⁵⁾.

Фуллерены по химическим свойствам - очень сильные электрофильные вещества, которые в присутствии сильных льюисовских кислот типа $AlCl_3$ способны вытеснять водород из ароматики по реакциям типа алкилирования алкенами¹¹⁶⁻¹¹⁸⁾, реакции такого типа в¹¹⁷⁾ предложено называть «фуллеренизацией». При этом C_{60} активнее C_{70} из-за большей электрофильности, обусловленной большими внутримолекулярными напряжениями¹¹⁷⁾. Фуллерены также активно взаимодействуют с катионами многих металлов (Ag^+ , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и

т.д.)¹¹⁹), выступая в образующихся «солях» в роли аниона, а также с водородом и галогенами, образуя соединения типа $C_{60}Cl_6$; $C_{60}H_x$ с $x = 2$ или 18; $C_{60}F_y$, где $y = 44, 46, 48$ и т.д., окисленная форма фуллерена легко реагирует с концентрированной серной и хлорсульфоновой кислотами¹²¹). Кроме того, в состав сферы C_{60} в условиях синтеза могут быть введены многие гетероатомы, например, азот или бор с получением соединений типа $C_{60-p}B_p$ или $C_{58}BN$ ¹²²).

По¹²²) потенциальные возможности фуллеренов как катализаторов могут быть основаны на их способности стабилизировать метильные и другие органические радикалы¹²⁴), перераспределять атомы водорода¹²⁵) или действовать как сильные электрофильные агенты. В¹²³⁻¹²⁶) показано, что фуллерены C_{60} и C_{70} активируют CH_4 , снижая температуру начала конверсии по крайней мере на $250^\circ C$ (по сравнению с чисто термической конверсией) с явной селективностью в образовании углеводородов C_2 . Учитывая широкие возможности разнообразной химической модификации фуллеренов, в ближайшее время можно ожидать появления нового класса катализаторов на их основе.

6.5.4. Применение ПУМ в аккумуляторах энергии.

Использование адсорбентов в тепловых машинах и аккумуляторах обусловлено возрастающей стоимостью энергии, ужесточающимися экологическими требованиями, а также поиском путей создания портативных и экологически безопасных устройств для получения тепла или холода. В этом плане любой адсорбер можно рассматривать как тепловую машину, выделяющую тепло в полцикле самопроизвольной адсорбции и поглощающую тепло в полцикле принудительной десорбции. Тепловой эффект в простейшем случае определяется из теплового баланса в виде

$$qam = C_m m \Delta t \quad (122)$$

где q - среднее удельное тепловыделение на единицу адсорбированного компонента, a - удельная величина адсорбции, m - масса адсорбента, C_m - удельная теплоемкость адсорбента, Δt - возникающий перепад температур, т.е.

$$\Delta t = qa/C_m \quad (123)$$

и при достаточно больших значениях q может достигать сотни градусов (например, в случае адсорбции паров воды на цеолитах). На этом принципе возможна разработка многочисленных вариантов тепловых машин, например, в виде холодильника, встроенного в бак молоковоза, охлаждаемого за счет испарения воды или другой жидкости с достаточно высокой удельной энтальпией испарения, пары которой поглощаются в адсорбере расположенном вне бака. В качестве другого примера можно рассмотреть устройство для быстрого разогрева двигателя автомобиля в зимних условиях, это устройство представляет в конечном итоге адсорбер, заливаемый водой. Периодическая зарядка этих адсорберов (их регенерация) может осуществляться в стационарных условиях, обеспечивающих использование дешевых источников энергии (в том числе электроэнергии, которая ночью на Западе стоит дешевле) и выполнение соответствующих экологических требований. Аналогично может быть выполнен кондиционер для автомобиля или стационарное устройство для обогрева жилого дома, в котором регенерация адсорбента может осуществляться за счет аккумуляции солнечной энергии (днем), а выделяемое при адсорбции тепло используется для подогрева воды (круглосуточно; для этого необходимо несколько адсорберов).

Известно большое число разработок подобного рода (см. например^{106,107}), основанных, как правило, на использовании синтетических или природных цеолитов. По энтальпии адсорбции паров воды обычные ПУМ действительно уступают цеолитам в ~1.5 раза, но этот недостаток частично устраняется при использовании ПУМ с специально окисленной поверхностью (например, po^{31}) или их импрегнированием солями $LiCl$, $CaCl_2$. В то же время лучшие микропористые ПУМ в 3-5 раз превосходят цеолиты по адсорбционному объему, имеют более высокую теплопроводность и могут регенерироваться непосредственно электричеством. Наконец, вместо воды могут быть использованы другие адсорбаты также с достаточно высокой энтальпией испарения. В совокупности ПУМ представляются вполне конкурентноспособными и для таких задач.

Другой вариант аккумуляции энергии за счет адсорбции сжатых газов рассмотрен в разделе 6.5.2.

6.5.5. Последнее заключение.

Завершая последнюю главу этой книги, автор хотел бы заметить, что рассматривает свой труд как своеобразный аналитический обзор современного состояния и прогноз развития технологий ПУМ, основанный на прошлых достижениях и устремленный в будущее.

Как писал М.Тривен в⁹⁷⁾ «попытки предсказывать будущее всегда сопряжены с риском, особенно если эти предсказания предназначены для печати, так как к тому времени, когда их опубликуют, одни из них, возможно, будут уже претворены в жизнь, а другие, считавшиеся вполне оправданными, окажутся несуществующими. Тем не менее такие прогнозы определяют затраченное на них время, если в них намечается путь к развитию той области, в которой можно проводить полезные исследования» (40), с.151). С этими словами отдаю книгу на суд читателя.

6.6 Литература

1. Полинг Л. Общая химия. -М.: Мир. -1974. -с.846; Природа химической связи. -М.: Госхимиздат. -1947.
2. Азерников В., Ангарская М., Бобров Л. и др. Ненасчетаемый. -М.: Молодая гвардия. -1964. -с.492.
3. Азимов А. Мир углерода. -М.: Химия. -1978. -с.208.
4. Коршак В.В., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. Вестник АН СССР. -1968. N9. -с.89.
5. Rice M.I., Phillipot S.R., Bishop A.R., Campbell D.K. Phys.Rev. -1986. -v.34. -p.4139.
6. Kudryavtsev Yu.P., Evsykov S.E., Babaev V.G. et. al. Carbon. -1992. -v.30. N2. -p.213.
7. Chien I.C.W. Polyacetylen. Chemistry. Physics and Material Science. -Orlando: Acad.Press.. -1984.
8. Rohlfing E.A., Cox D.M., Kaldor A. J.Chem.Phys. -1984. -v.81. -p.3322.
9. Kroto H.W., Heath L.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. Nature. -1985. -v.318. -p.162.
10. Jijima S. Nature. -1991. -v.354. -p.56.
11. Ebbesen T.W., Ajayen P.M. -ibid. -1992. -v.358. -p.220.

12. Fowler P.W., Manolopoulos D.E., Ryan R.P. Carbon. -1992. -v.30. -p.1235.
13. McKee C. Appl.Catal.A. -1993. -v.98. -p.2.
14. Jijima S. J.Phys.Chem. -1987. -v.91. -p.3466.
15. Kuznetsov V.L., Aleksandrov M.N., Zagoryiko I.V. et. al. Carbon. -1991. -v.29. -p.665.
16. Raymond D.R. AJChE Symp.Ser. -1974. -v.70. -p.45.
17. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. -Л.: Химия. -1982. -с.168.
18. Bosch H. JWPCF, -1976. -v.48. -p.551.
19. Симонов А.Д., Епифашева Е.И., Вольф И.В. сб. "Проблемы охраны труда". -Рубежное: РФ ВМОН. -1986. -с.30.
20. Тарасевич Ю.И. Химия и технология воды. -1989. -т.11. -с.789.
21. Фенелонов В.Б., Авдеева Л.Б., Жейвот В.И. и др. Кинетика и катализ. -1993. -т.34. -с.545.
22. Carbon Fibers, Filaments and Composites. ed. Figueiredo J.L. et al. -Dordvecht/Boston: Kluwer Acad.Publ. -1990. -p.581.
23. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain Y.L., Goldberg H.A. Graphite Fibers and Filaments. -Berlin: Springer-Verlag. -1988. -p.382.
24. Зуев Т.Т. Вестник АН БССР, сер.хим.н. -1973. -N5. -v.9. -с.28.
25. Marsh H. Carbon. -1991. -v.29. -p.703.
26. Криворучко О.П., Зайковский В.И., Замараев К.И. ДАН. -1993. -с.329, 6.
27. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. -М.: Химия. -1979. -с.288.
28. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш.школа. -1986. -с.360.
29. Floess J.K., Van Lishout Y. Carbon. -1992. -v.30. -p.967.
30. Жейвот В.И., Зайковский В.И. и др. ДАН СССР, в печати.
31. Golden T.C., Sircar S. Carbon. -1990. -v.28. -p.683.
32. Koneko K., Ischii C., Ruike M., Kuwabara H. Carbon. -1992. -v.30. -p.1075.
33. Dresselhaus M.S., Fung A.W.P., Rao A.M. et al. Carbon. -1992. -v.30. -p.1065.

34. Kuwabara H., Suzuki T., Kaneko K. *J.Chem.Soc. Faraday Trans.* -1991. -v.87. -p.1915.
35. Roberts R.A., Sing K.W.S., Tryathi V. *Langmuir.* -1987. -v.3. -p.331.
36. Carrott P.J.M., Roberts R.A., Sing K.S.W. in "Characterization of Porous Solids". -Amsterdam: Elsevier Publ. -1988. -p.89.
37. Freeman J.J., Gimblett F.G.R., Roberts R.A., Sing K.S.W. *Carbon.* -1987. -v.25. -p.559; -1988. -v.26. -p.7;501.
38. Ismail I.M.K. -*ibid.* -1990. -v.28. -p.401; -1991. -v.29. -p.119.
39. Jansta J., Dousek E.P., Patzelova V. -*ibid.*
40. Дубинин М.М., Кадлец О., Онусайтис Б.Л. *Изв. АН СССР, сер.хим.* -1988. N5. -с.977.
41. Nicolson D. in "Characterization of Porous Solids II". -Amsterdam: Elsevier. -1991. -p.429.
42. Seaton N.A., Walton J.R.P., Quirke N. *Carbon.* -1989. -v.27. -p.853.
43. Lastoskie Ch., Gubbins K.E., Quirke N. *J.Phys.Chem.* -1993. -v.97. -p.4786.
44. Evans R., Tarazona P. *Phys.Rev.Lett.* -1984. -v.52. -p.557.
45. Роулинсон Дж., Уидом Б. *Молекулярная теория капиллярности.* -М.: Мир. -1986. -с.376.
46. *Computed modelling of fluid polymers and Solids.* eds. Catlow C.R.A., Parker S.C., Cellen M.P. -Amsterdam: Kluwed Acad.Press. -1990. -450p.
47. Steele W.A. *The Interaction of Gases with Solid Surface.* -Oxford: Pergamon Press. -1974.
48. Nicholson D., Parsonage N.G. *J.Chem.Soc. -Faraday Trans.* -1986. -v.2. -p.1657.
49. Floess J.K., Kim H.H., Edens G. et. al. *Carbon.* -1992. -v.30. -p.1025.
50. Walker P.L., Austin L.G., Nandi S.P. in "Chemic. and Phys. of Carbon". -1966. -v.2. -p.257.
51. Де Бур Я. *Динамический характер адсорбции.* -М.: ИЛ. -1962. -с.290.
52. Ehrburger P., Mahajan P., Walker P.L. *J.Catal.* -1976. -v.43. -p.61; -1978. -v.55. -p.63.
53. Ehrburger P. *Carbon.* -1991. -v.29. -p.763.
54. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. et. al. *Carbon.* -1992. -v.30. -p.305.
55. Wickens D.A. -*ibid.* -1990. -v.28. -p.97.
56. Киселев А.В., Яшин Я.И. *Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография.* -М.: Химия. -1979.
57. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M. *Carbon.* -1992. -v.30. -p.303.
58. Murakami M., Nishiki N., Nakamura K. et. al. -*ibid.* -1992. -v.30. -p.255.
59. Hatori H., Yamada Y., Shiraishi M., Takahashi Y. -*ibid.* -1992. -v.30. -p.679.
60. Speck J.S., Endo M., Dresselhaus M.S. *J.Cryst.Growth.* -1989. -v.94. -p.834.
61. Verma S.K. *Carbon.* -1991. -v.29. -p.793.
62. Miura K., Hayashi J., Hashimoto K. -*ibid.* -1991. -v.29. -p.653.
63. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. *Active carbon.* -Marcell Dekker, New-York. -1970.
64. McKee D.W. *Carbon.* -1970. -v.8. -p.131.
65. Baker R.T.K. -*ibid.* -1986. -v.24. -p.715.
66. Ranish J.M., Walker P.L. -*ibid.* -1990. -v.28. -p.887.
67. Freeman J.J., Gimblett F.G.R. et. al. *Carbon.* -1987. -v.25. -p.559, 565; -1988. -v.26. -p.7, 84.
68. Weishauptova Z., Medec J., Vaverkova Z. -*ibid.* -1992. -v.30. -p.1055.
69. Кельцев Н.В. *Основы адсорбционной техники.* -М.: Химия. -1984.
70. Ackley M., Yang R.T. *AIChE J.* -1990. -v.36. -p.1229.
71. Торочешников Н.С., Бочавер К.З., Кельцев Н.В. и др. в сб. "Адсорбенты, их получение, свойства и применение". -Л.: Наука. -1971.
72. Пат. США 2244627, 3237377; пат. Англии 850443.
73. Golden T.C., Battavio P.I., Chen Y.C. et. al. *Gas Separation and Purification.* -1993. -v.7. -p.274.
74. Лукин В.Д., Анцыпович И.С. *Регенерация адсорбентов.* -Л.: Химия. -1983.
75. Астахов В.А., Лукин В.Д., Машарова Л.П. *ЖПХ.* -1978. -т.51. -с.1733.
76. Barton S.S., Evans M.I.B. *Carbon.* -1991. -v.29. -p.1099.
77. Koresh I.E., Sofer A. *Separation Sci and Technolog.* -1983. -v.18. -p.723.
78. Ash R., Barrer R.M., Pope F.R.S. et. al. *Proc.Royal.Soc.* -1963. -A271. -p.19; *A.I.Ch.E.J. Chem.E.Symp.Ser.* -1965.

- N1. -p.112; J.Membran. Sci. -1976. -v.1. -p.17; I.C.S.Farad. Trans. I. -1973. -v.69. -p.2166.
79. Rao M.B., Sircar S., Golden C. Пат. США 5.104.425 от 14.04.1992.
80. Buczek B., Czepirski L. Adv.Sci. and Technol. -1987. -v.4. -p.217.
81. Quinn D.F., Mac Donald J.A. Carbon. -1992. -v.30. -p.1097.
82. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. -М.: Химия. -1991.
83. Richter E. Catalysis Today. -1990. -v.7. -p.93.
84. Spiro M. -ibid. -1990. -v.7. -p.167.
85. Catalysis in organic Synthesis/Ed. H.J.William. -N.-Y.: Acad. Press. -1980.
86. Juntgen H. et. al. Fuel. -1986. -v.65. -p.1436; -1988. -v.67. -p.775.
87. Lu G.Q., Do D.D. Carbon. -1991. -v.29. -p.207.
88. Mochida I., Ogaki M., Fujitsu H. et. al. Fuel. -1985. -v.64. -p.1054.
89. Семиколенов В.А. Успехи химии. -1992. -т.61 -с.320.
90. Otamani F., Blocker J., Dubotzky A. et. al. Molecular. Physics. -1992. -v.76. -p.851.
91. Лихолобов В.А., Лиенцин А.С. Журн. ВХО им.Менделеева. -1989. -т.34. -с.340.
92. Bochm H.P. in "Structure and reactivity of Surface", eds C.Marterra, A.Zecchino, G.Costa. -Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.145.
93. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы - новое поколение катализаторов. -М.: Мир. -1989.
94. Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Кузнецов Б.Н. Закрепленные металлокомплексы на оксидных носителях в катализе. -Новосибирск.: Наука. -1980.
95. Карандин А.В., Гусевская Е.В., Лихолобов В.А. и др. Кинетика и катализ. -1991. -т.32. -с.367.
96. Сб. "Катализ и каталитические процессы Химфармпроизводств." -М.: -1989.
97. Тривен М. Имобилизованные ферменты. -М.: Мир. -1983. -с.213.
98. Kovalenko G.A., Sokolovskii V.D., Andreeva I.S. -Proceed.I Soviet-chinese Seminar on catalysis. -Novosibirsk. -1991. -p.175.

99. Николаев В.Г. Методы гемокарбоперфузии в эксперименте и клинике. -Киев.: Наук. думка. -1984.
100. Graham F. AIChE Symp. Ser. -1975. -v.69. -p.164.
101. Perotti A. -ibid. -1974. -v.70. -p.316.
102. Francois F. Aqua. -1979, N2. -p.5.
103. Isbister J.D., Kobylinskii E.A. Processiy and utilization of high Sulfer coal (Ed. Atrio). -Amsterdam/Oxford: Elsevier Sci.Publ. -1985. -p.96.
104. Juntgan H. Fuel. -1987. -v.66. -p.443.
105. Biotechnologic im steinkohlenbergban kolloquium der Studiengesellschaft. -k 2G am 20-21 January. -1983.
106. Jung D., Khelifa N., Lavemann E., Sizman R. in Zeolite, eds. Hocevar B.C., Pejovnik S. -Amsterdam: Elsevier. -1985. -p.555.
107. Karge H.G., Weitkamp I. in "Zeolite os Catalysts, Sorbents and detergent builders." -Amsterdam: Elsevier. -1988. -p.635.
108. Гиршфельдер И.О., Кертинс К.Ф., Бэрд Р.Б. Молекулярная теория газов и жидкостей. -М.: ИЛ. -1961.
109. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. -М.: Наука. -1971.
110. Эткинс П. Физическая химия. -М.: Мир. -1980.
111. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. -Л.: Химия. -1982.
112. Устинов Е.А. в сб. "Получение, структура и свойства адсорбентов". -Л.: ЛТИ им.Ленсовета. -1980. -с.141.
113. Акулов А.К., Устинов Е.А. -там же, -с.135.
114. Tan Z., Gubbins K.E. in "Characterization of porous Solids II". -Amsterdam: Elsevier. -1991. -p.21.
115. Ismail J.M.K., Rodhers S.L. Carbon. -1992. -v.30. -p.229.
116. Taylor R. Electrophile Aromatic Substitution. -Wiley: Chichester. -1989. p.202-203.
117. Taylor R., Avent A.G., Birett P.R. et. ol. in Mater.Res.Symp.Ser.Proc. (Novel form of Carbon). -1994. -p.107.
118. Taylor R., Walton D.R.M. - Nature, 1993, -v.263, -p.685
119. Shaoming Huang, Changzheng Yang, Xue hai Yu-in Mater. Res. Symp. Ser. Proc. (Novel form of Carbon), -1994, -p.363.
120. Hettich R.L., Jin C., Britt P.F., Tuinman A.A. Compton R.N. -ibid, p. 133.

121. Miller G.P., Buretea M.L., Swirczewski J.W., McConnachie J.M. -ibid, -p.115.
122. Esterjani, Bring-Lin Gu, Maruyama Y., Ohno K., Kawazoe Y. -ibid, -p.225.
123. Hui Jang Wu, Hirbschon A.S., Malliorta R., Wilson R.B. -ibid, -p.157.
124. Krusic P.J., Wasserman E., Parkinson E.A., et. all, J.Amer. Chem. Soc., 1991, -v.113, -p.6274.
125. Gretz E., Oliver T., Sen A. -ibid, 1987, -v.109, -p.8109.
126. Malhotra R., McMillen D.F., Tse D.S. et. all, Energy and Fuel, 1993, -v.7, -p.685.
127. Rao M.B., Jenkins R.G., Steele W.A., Langmuir, 1985, -v.1, -p.137.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адсорбция

- азота 31, 50, 71-83, 94-99, 104, 105, 115, 116, 205, 208, 216, 217, 221, 295, 296, 458-464
- бензола 73, 87, 99, 114, 193, 199, 203, 294, 298, 302, 402, 404-406
- воды паров 30, 33, 74-76, 99, 100-111, 189, 204-205, 232-233, 299, 302, 464
- гелия 65, 79-83, 95, 468
- из растворов 4, 31, 112
- йода 113, 420
- кислорода 31, 33, 100-105, 170, 295
- кооперативные механизмы 38, 40, 41, 110, 184, 458
- метана 299, 464, 465, 484-486
- углекислого газа 7, 93-99, 104, 193, 194, 208, 209, 216-221, 295, 296

Адгезия 244, 358, 375, 390, 419

Адсорбционный потенциал 75, 78, 85, 88, 110, 116, 12, 132-134, 404, 450, 451, 456-465

Аккумуляторы адсорбционные 479, 480, 483-486, 495

Активация

- водородом 222
- кислородом (воздухом) 29, 162, 206, 207, 210
- парами воды 4, 207, 224, 307, 309
- углекислым газом 4, 207, 208, 216, 227, 239
- физическая 162, 206
- химическая (каталитическая) 4, 162, 173, 206, 223-231, 241

Активная поверхность 29, 100-105, 210, 407, 449, 489

Активные угли из

- газов 35, 366, 367, 378
- антрацита 245
- бурого угля 10, 49, 218, 227
- древесины 141, 229
- каменного угля 9, 10, 167, 222, 224
- карбидов 10, 247-254
- лигнина 227, 228

- полимеров 10, 76, 181-183, 188, 189, 197, 212, 217-219, 226, 255, 256
- природных минералов 252
- промышленных и с/х отходов 9, 10, 227, 229, 445, 446
- торфа 211
- целлюлозы 9, 10, 23, 227, 238-242, 472
- Анизотропия 35, 36, 61, 363, 488
- Антрацит 173, 167, 175, 204-206
- Блокировка пор 291-294, 321-324, 331-336, 353, 411-414
- БЭТ метод 69-74, 92, 112
- Ван-дер-ваальсовские
 - размеры молекул 48, 72, 94, 96, 101, 114, 462-464
- Вдавливание ртути 44-46
- Взаимосвязь пор 40-47, 54, 124-127
- Волокна углеродные 35, 191, 360-407, 421-426, 455
- Газификация углей 206, 418, 425, 429
- Гаркинса-Юра метод 82, 113
- Гелий
 - измерение плотности 65
- Гемосорбенты 3, 7, 446
- Гетероатомы 22, 31, 167, 168, 186, 317, 447, 449, 473, 488, 490
- Гибридизация 14-16, 26, 29, 167, 176, 207, 245, 252, 271, 354, 443, 447
- Гистерезис
 - капиллярно-конденсационный 121, 125, 130, 183-184, 202, 405
 - классификация 40
 - моделирование 118-127, 134
- Горла пор 13, 124, 125, 127, 131, 200, 201, 219-222
- Графены 27, 142, 143, 175, 184, 207, 213, 283
- Графит
 - адсорбционные свойства 29, 186, 450, 451
 - структура 18-22, 28
- Графитизация 22, 26, 28, 173, 178, 185, 279, 391, 393, 448, 455, 471
- Де-Бура Брукгоффа метод 122, 128
- Диффузия в микропорах 466, 468
- Дубинина-
 - Астахова метод 88

- Радужкевича метод 88
- Серпинского метод 106
- Стекли метод 89, 90
- теория ТОМЗ 75, 87-93, 406
- Иеронича уравнение 91
- Изотермы адсорбции
 - анализ 77-85
 - классификация 84, 85
 - стандартные 77-82, 86, 108, 122, 343
- Ионный обмен 31-34, 490
- Иммуносорбенты 491
- Интеркаляция 21, 388, 390, 392, 393, 451, 489, 490
- Карбонизация 162, 163, 169-209
- Карбосилы 348
- Карбидный механизм 362, 363, 383, 430
- Карбиды 126, 247-254, 362-364, 380-383
- Карбины 15, 26, 443
- Катализаторы на углях
- Кельвина уравнение 119, 125
- Классификация
 - гистерезиса 40
 - изотерм 458
 - пористых тел 14, 37-41, 43, 458
- Когезия 244, 358, 375, 390, 419
- Композиционные материалы 35, 301, 308, 320, 337, 348, 349, 421, 425
- Компьютерное моделирование 43, 52, 118, 131-136, 146, 215, 460, 467, 470
- Кооперативные эффекты 38, 40, 41, 110, 114, 126, 458, 459
- Коротко-цикловая адсорбция 37, 171, 172, 295, 453, 477, 481, 482
- Краевой угол 129, 136
- Кривизна поверхности 119, 131, 392
- Лабиринт пор 13, 41-47, 130, 145, 220
- Лапласа уравнение 44, 119, 136, 200
- Леннард-джонсовский потенциал 123, 462-464
- Лигнин 227, 425
- Лигнит 217, 218, 225, 227
- Макропоры 37, 143, 458

Малоугловое расстояние 89, 140-142
Мезопоры 37, 41, 117, 256-258
Мезофаза 177-181, 185, 186, 346, 356
Мениски жидкости 119-120, 329
Метаморфоза углей 170
Метана хранение 484-487
Микропоры 37, 75, 78, 87, 143, 458
Минеральные примеси 172, 173, 206, 210, 244, 274-276, 348, 357, 416
Модели
- пористых тел 41-50
- решеточные 1, 42, 43, 117, 118, 201-203, 220, 323, 349, 353, 467
- текстуры ПУМ 23, 26, 27, 51, 53, 167, 213, 448
- ХРС 287-289, 330, 345
Мозаичные покрытия 177, 179, 325, 344, 348, 356, 428
Молекулярной динамики метод 132
Молекулярно-ситовые эффекты 53, 94, 95, 144, 145, 168, 171, 172, 188, 189, 193, 197, 208, 222, 464-468, 476
Молекулярные
- взаимодействия 132, 450, 456-467
- размеры 48, 71, 72, 94, 96, 101, 114, 462-465
- площади 70-74, 83, 99, 104
- щупы 63, 89, 91, 95, 113-116, 464-468
Монте Карло метод 132
Набухание 71, 96, 170
- расчеты 194, 195
Нанотрубки 16, 18, 124, 394, 444
Носители катализаторов 242, 348, 431, 479
Объем пор
- определение и расчеты 88-93, 117-142, 195, 248, 293, 300, 351
Объемная усадка 194-195, 298, 299, 381, 382, 479-481
Окисление 29, 32, 206, 244
Очистка выбросов и стоков 3, 9, 445, 479-481
Первичные
- поры 25, 27, 39, 225, 226
- частицы 25, 27, 38, 39, 53

Перколяция 44-47, 124, 168, 201, 294, 343, 353, 357, 384, 385, 467, 468

Пиролиз 163-166, 180, 181, 270-275

- каталитический 173, 224-230, 321, 360-363
- механизмы 175, 194, 199, 214, 215
- твердофазный 169, 170, 174, 182-185, 190, 194

Плотность

- адсорбированной фазы 74-76, 98, 110, 486
- истинная 22, 64, 65, 68, 247
- кажущаяся 65, 194, 475
- насыпная 67, 280
- пикнометрическая 65, 197, 205
- углерода в порах 247, 248, 256, 352, 355, 412

Поверхностное натяжение 28-30, 119, 122, 129, 365

Поверхность

- активная 100-105, 323, 343
- внешняя 123
- комулятивная 117
- мезопор 117
- микропор 92, 111, 113, 143, 455

Пористость

- двумерная 71, 73
- закрытая 64, 141, 168
- определение 66
- расчет 64-68, 183, 195

Порометрия

- ртутная 43-46, 128-129, 136-138, 304, 332, 333
- не ртутная 138-142, 242, 243, 254, 303, 305, 413

Прочность

- механическая 191, 244, 300, 301, 306, 421, 424, 426
- связей 16, 20

Радиус 99

- ван-дер-ваальса 99, 114-116, 461-464
- леннард-джонса 464

Распределение кокса 322-355, 414-415, 418

Регенерация 8, 320, 323

Рентгеноструктурный анализ 21, 22, 53, 278, 365-371, 382

Решетка пор 13, 41-46, 117, 118, 201-203, 220, 323, 349, 353, 467

Ртутная порометрия 43-46, 128, 129, 136-138, 302, 304, 399

Сажи

- механизмы образования 270, 274, 275, 281
- типы 275-278, 281

Сарановые угли 7, 76, 189-193, 202, 207-208, 291

Связующие 162, 174, 179, 242-246, 254, 283

Сибуниты 301-313, 477, 478

Смачивание 328-345, 357-359, 375, 390, 419

Сравнительные методы 78, 81-86, 108-110, 124, 343, 349, 350

Стандартные изотермы 78-82, 86, 108, 122, 343

Стеклоуглерод 187, 188

Стеночный эффект 64, 244, 314

Стерические факторы 143, 274, 325, 352, 354, 450, 451, 457-459

Структура атомная 19, 20, 22, 28, 167

Супермикропоры 348, 458

Текстура

- макропористая 13, 323
- мезопористая 14, 323
- микропористая 14, 323

Теория БЭТ 69-74

Теплоты адсорбции 105, 460, 468

- смачивания 29, 30, 99, 100, 113

Термодинамическая активность 367

Термопластики 169, 174-181, 200, 448

Термореактивные материалы 170, 181-204

Тиле параметр 208, 272, 284, 322, 356

Толщина адсорбционного слоя 76-79, 82

Топохимические превращения 247-249, 252-256, 380-383, 385, 430

Турбостратные структуры 21-23, 173, 185, 252, 308, 389, 391, 392

Углеродные

- минеральные сорбенты 145, 339-349, 482
- молекулярные сита 144, 171, 246, 295, 465, 470-476, 482

Уилера уравнение 121

Ультрамикропоры 348, 458

Усадка объемная 170, 188, 194-196, 199, 249, 250, 257

Фазовые переходы 247, 272

Фасетирование 364-366, 369, 376, 377

Форма частиц и пор 38, 40, 42, 324-330, 347, 348, 360, 369-372

Формирование

- макропор 258

- мезопор 211, 258, 313, 427, 429, 478, 479

- микропор 169, 211, 214, 247, 255, 258, 313, 426, 455, 471-472, 476, 477

- пленок 470

- прочности 244, 300

Формование

- гранул 55, 258

Фракталы 47-51, 209, 281

Френкеля-Хелси-Хилла уравнение 121, 123, 134

Фуллерены 16-18, 35, 394, 476, 493

Функциональные поверхностные группы 30-34

Хемосорбция 31, 100-103, 289

Хризотиловый асбест 124

Экранированная поверхность 321, 385-387

Эталонная порометрия 139

ЯМР 52, 63, 105, 139

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	i
ВВЕДЕНИЕ	3
Литература	11
ГЛАВА 1. Общие структурные и текстурные характеристики ПУМ	13
1.1. Микроструктура ПУМ	14
1.2. Связь микроструктуры и текстуры ПУМ	19
1.3. Структура поверхности углеродных материалов, химическая активность разных граней	28
1.4. Текстура ПУМ, их классификация и моделирование ...	34
1.5. Мезоструктура ПУМ и методы ее моделирования	41
1.6. Методы исследования микроструктуры ПУМ	51
1.7. Заключение	52
1.8. Литература	55
ГЛАВА 2. Взаимосвязь между текстурными характеристиками, методы их измерения.	63
2.1. Характеристики плотности и пористости	63
2.1.1 Плотность твердоой фазы	63
2.1.2 Кажущаяся плотность	65
2.1.3 Насыпная плотность	67
2.2. Удельная поверхность и микропористость ПУМ	68
2.2.1. Метод БЭТ	69
2.2.2. Сравнительные методы измерения удельной поверхности и объема микропор по адсорбционным измерениям	77
2.2.3. Теория объемного заполнения микропор	87
2.2.4. Использование CO ₂ для исследования микропористости	93
2.2.5 Активная поверхность углеродных материалов .	100
2.2.6. Определение микротекстурных характеристик ПУМ по адсорбции паров воды	105
2.2.7. Другие метода измерения удельной поверхности и объема микропор	111

2.3. Характеристики мезо- и макротекстуры	117
2.3.1. Адсорбционные измерения в области капиллярной конденсации	117
2.3.2. Ртутная порометрия и другие методы исследования мезо- и макротекстуры	136
2.4. О предельных значениях удельной поверхности и объема микропор в ПУМ	142
2.5. Заключение	145
Литература	147
ГЛАВА 3. Формирование текстуры ПУМ при пиролизе и активации твердых органических соединений	162
3.1. Стадия коксования (пиролиза)	163
3.1.1. Общие механизмы пиролитической конверсии органических соединений в углерод (кокс)	163
3.1.2. Каменные угли	167
3.1.3. Особенности генезиса текстуры термопластичных материалов	174
3.1.4 Коксование термореактивных углеродсодержащих, термообработка в широком температурном диапазоне	181
3.2 Стадия активации коксов и полукоксов	206
3.2.1 Парогазовая активация	206
3.2.2 Каталитическая активация твердых углеродсодержащих материалов	223
3.3. Формирование активных углей из целлюлозы	231
3.3.1. Трансформации структуры целлюлозы при пиролизе	234
3.3.2. Формирование текстуры при карбонизации и активации целлюлозных материалов	239
3.4. Особенности получения ПУМ, сформованных со связующим	242
3.5. Получение ПУМ из карбидов. Топохимические превращения	247
3.6. Заключение	255
Литература	258

ГЛАВА 4. Формирование структуры и текстуры ПУМ при некаталитическом пиролизе газообразных углеродсодержащих соединений	270
---	------------

4.1. Общие механизмы формирования	271
4.2. Получение и свойства технического углерода (сажи) ..	277
4.2.2. Осаждение пироуглерода в пористых матрицах	283
4.2.3. Общий анализ нанесения ПУ	283
4.3. Осаждение пироуглерода на активные угли	292
4.3.1. Композиционные материалы на основе пироуглерода и гранулированной сажи (сибуниты)	301
4.3.2. Формирование текстуры при нанесении пироуглерода на гранулированные сажи (стадия «уплотнения» сибунита)	303
4.3.3. Активация сибунитов	307
4.4. Заключение	313
Литература	315
ГЛАВА 5. Углерод на твердых гетерогенных катализаторах	320
5.1. Образование кокса на оксидных катализаторах	321
5.1.1. Локализация и структура кокса в зерне катализатора, общий анализ	322
5.1.2. Экспериментальные исследования распределения кокса на оксидных катализаторах	330
5.1.3. Кокс в цеолитах	349
5.1.4. Мезо- и макротекстура кокса, осажденного в объеме оксидных катализаторов в диффузионном режиме	355
5.2. Кокс на металлических катализаторах	360
5.2.1. Механизмы формирования КВУ	361
5.2.2. Экспериментальные исследования механизмов образования, структуры и морфологии КВУ. ...	363
5.2.3. Структурные характеристики «каталитического углерода»	391
5.2.4. Типичные текстурные характеристики КВУ	394
5.3. Углерод на полифункциональных катализаторах	408
5.4. Композиционные углеродные материалы, получаемые сочетанием каталитических и некаталитических методов	421
5.5. Заключение к главе 5: каталитические методы регулирувания структуры и текстуры	427
Литература	431

ГЛАВА 6. Настоящее и будущее пористых углеродных материалов; элементы конструирования ПУМ	443
6.1. Общие механизмы трансформаций при синтезе ПУМ	446
6.2. Регулирование состава поверхности ПУМ	449
6.3. Еще раз о предельных значениях поверхности и объема микропор ПУМ, конструирование микропористых ПУМ	453
6.4. Формирование текстуры ПУМ на уровне мезопор (1-100 нм) и макропор (>100 нм)	478
6.5. Перспективы применения ПУМ в адсорбции и катализе	479
6.5.1. Применение ПУМ в адсорбционных задачах очистки, концентрирования и разделения	480
6.5.2. Применение ПУМ в адсорбционных аккумуляторах для хранения газов и паров.	483
6.5.3. Катализаторы, хемосорбенты и носители на основе ПУМ.	487
6.5.4. Применение ПУМ в аккумуляторах энергии.	494
6.5.5. Последнее заключение.	496
Литература	496
Предметный указатель	503
Содержание	510

Научное издание

Фенелонов Владимир Борисович

Пористый углерод

Ответственный редактор д.х.н. проф. В.А. Лихолобов
Обложка О.Н. Петренко
Художник В.В. Бушмелев
Компьютерный набор Н.А. Цыганкова
Компьютерная верстка Э.Э. Разгулина

Подписано в печать 29.05.95
Формат 60x84 /16 Гарнитура "Таймс"
Печ.л. 32,3
Тираж 500 экз. Заказ №139

Отпечатано на полиграфическом участке издательского
отдела Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5.

SY-LAB VGmbH

Фирма **SY-LAB** предлагает наиболее современное оборудование американской фирмы **MICROMERITICS** для полных адсорбционных текстурных исследований катализаторов, носителей, адсорбентов, и других пористых тел, включая порошки, гранулы, дробленые материалы, полуфабрикаты или изделия.

Приборы автоматизированы и снабжены уникальным программным обеспечением. Это лучшие из известных на мировом рынке приборов для этих целей.

✳ Автоматический быстродействующий анализатор размера частиц **СЕДИГРАФ 5100** в диапазоне 0.1–300 мкм, результаты могут быть представлены в виде 11 типов графиков, в памяти компьютера хранятся результаты более 6000 измерений.



ACCUPYC

✳ Автоматический прецизионный гелиевый пикнометр для измерения истинной плотности твердых веществ **АККУПИК 1330**. При объеме пробы 0.5–150 см³ погрешность измерений 1%.

✳ Автоматический прибор **ГЕОПИК 1360** для измерения объемной плотности пористых материалов (определяется объем образца, включающий объем пор; погрешность измерений 0.5%).



ASAP

✳ Универсальные автоматизированные приборы для детальных измерений удельной поверхности и распределения пор по размерам в диапазоне эффективных диаметров 3–300 нм и измерения суммарного объема микропор по адсорбции N₂ при 77 К – приборы **АСАП 2010, АСАП 2405**.

✳ Приборы для детального исследования распределения микропор по размерам (диапазон эффективных диаметров 0.3–3 нм) **АСАП 2010M** и прибор для экспрессного анализа распределения пор и поверхностей – **ДЖЕМИНИ 2375**.



Gemini

* Полностью автоматизированный ртутный порозиметр **АВТОПОР 9420** для характеристики мезо- и макро пор в диапазоне размеров (диаметров) 4 нм – 360 мкм.



ТРД/ТРР

* Современные приборы для изучения хемосорбции, катализа путем термопрограммированной десорбции, реакций восстановления и окисления в условиях заданной температуры (анализатор **ТПД/ТПР 2900**, хемосорбер **АСАП 2010С**).

Кроме того, фирма **SY-LAB** представляет фирму **ХАРСКО/Тейлор-Уортон** (США-Германия) – всемирно известного лидера в области криогенной технологии, которая производит:

- * большие емкости и газификаторы низкого давления для жидких газов;
- * передвижные резервуары для жидких газов, сосуды Дьюара;
- * низкотемпературные (криогенные) установки-хранилища с системой автоматического контроля.

Большинство приборов соответствует стандартам ASTM, некоторые аттестованы Российским Госстандартом. Именно эти приборы используются в таких ведущих институтах Российской академии наук, как Институт катализа имени Г.К. Борескова, Институт нефтехимии имени Губкина, НПО "Леннефтехим", Центр порошковой металлургии в Минске, а также в ряде передовых промышленных предприятий России (АО "Омский НПЗ", АО "Ангарская нефтехимическая компания", АО "Салаватнефтеоргсинтез" и др.), многих предприятиях геологоразведки, порошковой металлургии и т.д.

Только эти приборы обеспечивают качество измерений и конкурентноспособность на мировом рынке.

Представительство фирмы
SY-LAB Vertriebsges.m.b.H. (Австрия)
в России и странах СНГ:

117049, Москва, Крымский вал, 4, 28.

Тел.: (095) 238-77-51, (095) 238-27-35

Факс (095) 238-29-35