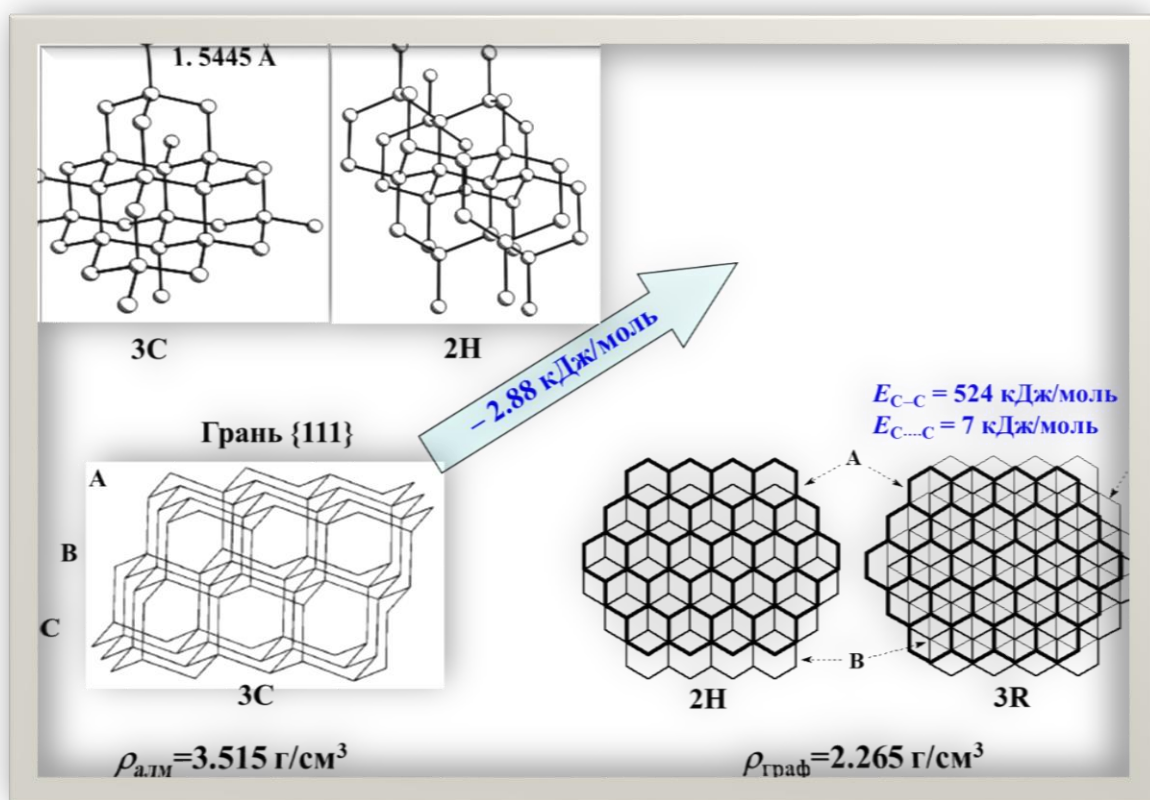


Дәріс 5. Катализдегі көміртекті тасымалдағыштар. Көміртекті материалдардың классификациясы. Алмаздың графитке айналу механизмі. Көміртектің наноөлшемді формаларының термодинамикасы. Көміртектің аралас (өтпелі) формалары. Активтелген көмірлер, Техникалық көміртек (күйе), сибунит тобындағы пирокөміртек және пирокөміртек-күйе композициялық материалдары. Катализдегі квазиграфиттік көміртекті материалдар.

Кеуекті көміртектер органикалық қосылыстардың гидрогенизация реакцияларында, әсіресе сұйық ортада, асыл металл катализаторларына тасымалдағыш ретінде пайдаланылады. Бетінде функционалдық топтары бар белсенді көміртектер әдетте ағаштың, көмірдің, кокос қабықтарының және т.б. инертті газда, CO_2 немесе буда 800-ден 1500 $^{\circ}\text{C}$ -қа дейінгі температурада пиролиздеу арқылы дайындалады. Бетінің белсендірілуі оттегінен кейінгі өңдеу арқылы жүзеге асырылады. Беттік аумақтары 1 нм-ден аз микрокеуектермен $1500 \text{ м}^2/\text{г}^{-1}$ дейін жоғары болуы мүмкін. Жоғары температурада өңдеу бетінің төмен графиттік көміртектеріне әкеледі. Көміртектің артықшылығы салыстырмалы химиялық тұрақтылық және жұмсалған катализаторлардан қымбат бағалы металдарды оңай алу болып табылады. Көміртек төмен температуралы гидрогенизация катализаторларындағы асыл металдар үшін, сондай-ақ сұйық фазалық реакциялар үшін таңдаулы тасымалдағыш болып табылады.

Бос күйінде көміртек табиғатта екі аллотроптық модификацияда кездеседі: алмаз және графит.



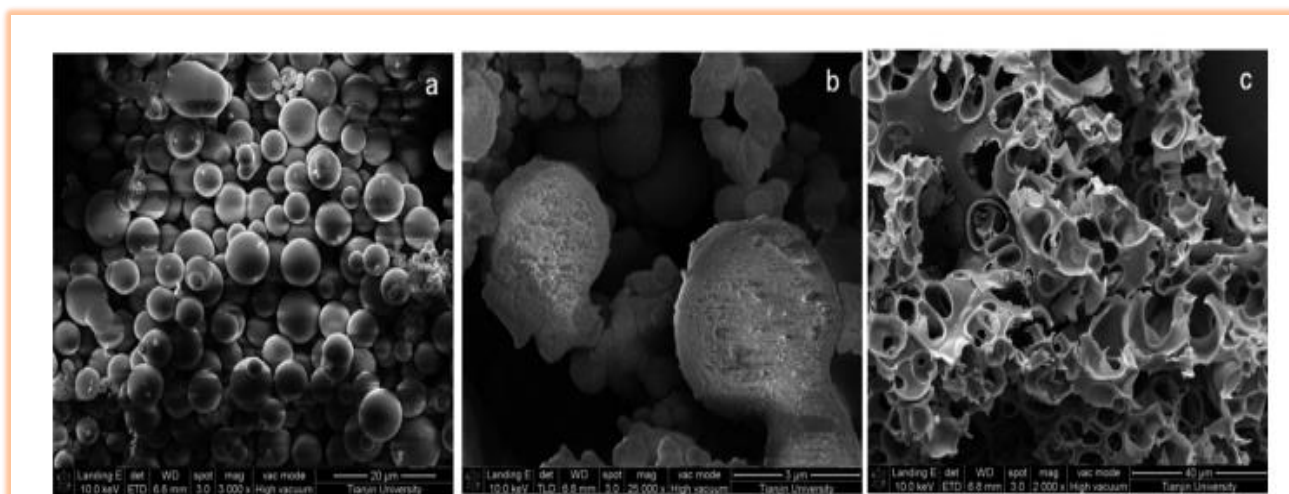
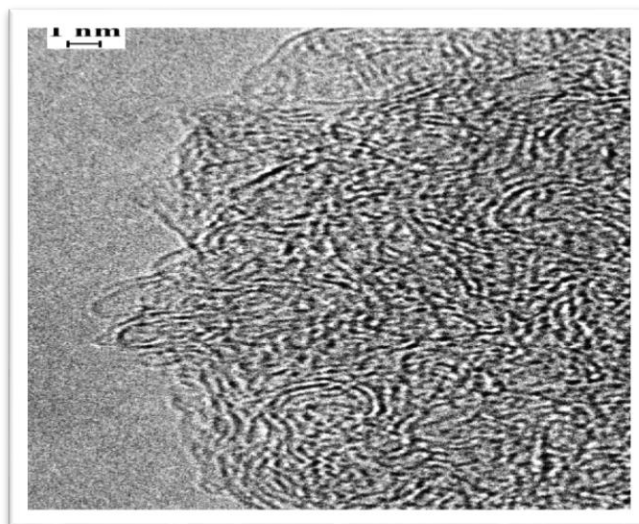
Әртүрлі графиттер мен көміртектер негізіндегі тасымалдағыштарарды пайдалану және алу мәселесі әртүрлі және қызықты, бұл жеке тәуелсіз курсқа негіз бола алады. Мұнда біз тек активтелген көмірді (АК) алудың негізгі принциптеріне назар аударамыз.

Әдетте АК-ді алу екі кезеңде жүзеге асырылады:

1. Көмір, лигнин, ағаш немесе мұнай шайыры сияқты көміртекті заттарды ауа жоқ жерде қыздыру. Бұл кезеңде олардан ұшқыш заттар бөлініп, құрамында сутегі аз болатын кеуекті көміртек түзіледі.

2. Кеуектілікті одан әрі дамыту және меншікті бетті ұлғайту үшін су буымен немесе көмірқышқыл газымен мұқият тотықтыру арқылы кеуекті материалды қосымша активтеу. Бұл кезеңде беттік функционалдық топтардың құрамында 10% дейін оттегі болуы мүмкін өнім алынады.

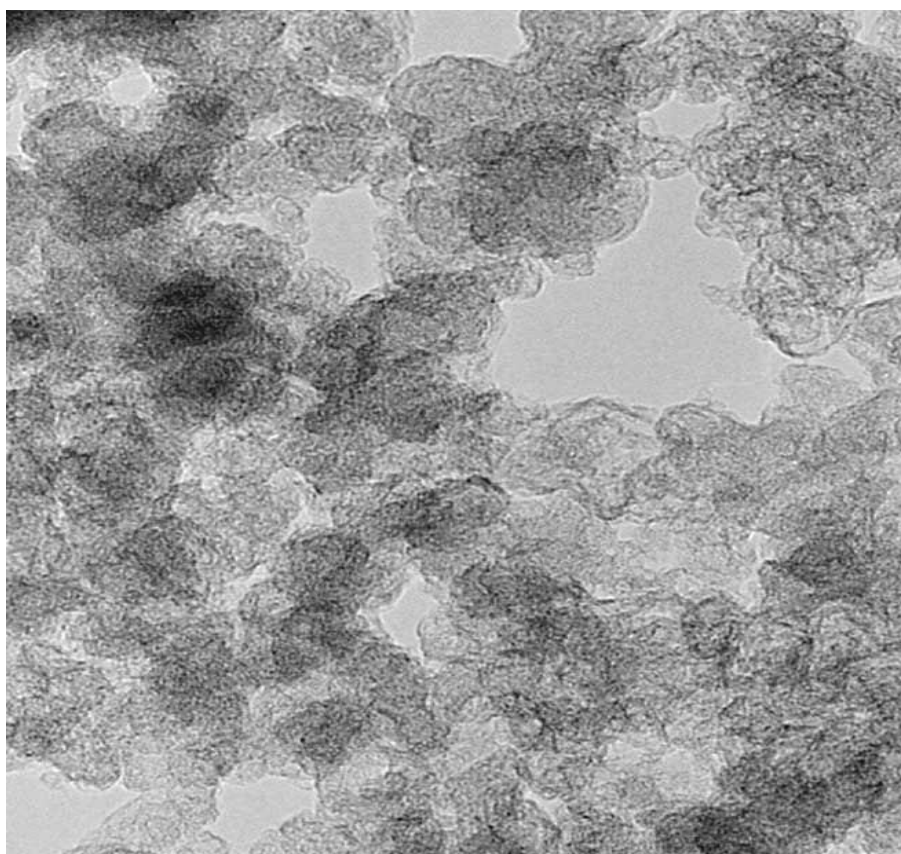
АК-дің катализде қолданылуы: бейорганикалық және органикалық қосылыстардың оттегімен тотығуы, қышқылдық катали, полимерлену, гидрлеу. Төменде АК және басқа көміртекті материалдардың физика-химиялық сипаттамалары көрсетілген.



АК-дің ТЭМ және СЭМ суреттері

Көміртекті материалдардың кеуекті құрлым сипаттамалары

carbon material	specific surface area ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	pore volume ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	density (g cm^{-3})	electrical conductivity (S cm^{-1})	cost
graphite	10–100	0.01–0.1	2.26	104	low
activated carbon	1000–3500	0.6–2	0.4–0.7	0.1–1	low
templated porous carbon (includes Starbon, carbon monoliths)	500–3000	0.7–2	0.5–1	0.3–10	high
carbon fibers	1000–3000	0.3–0.7	0.3–0.8	5–10	medium
carbon aerogels	400–1000	2–6	0.5–0.7	1–10	low
CNTs	120–500	2.5	0.6	10^4 – 10^5	high
graphene	1500–2500	2–3.5	>1	106	high

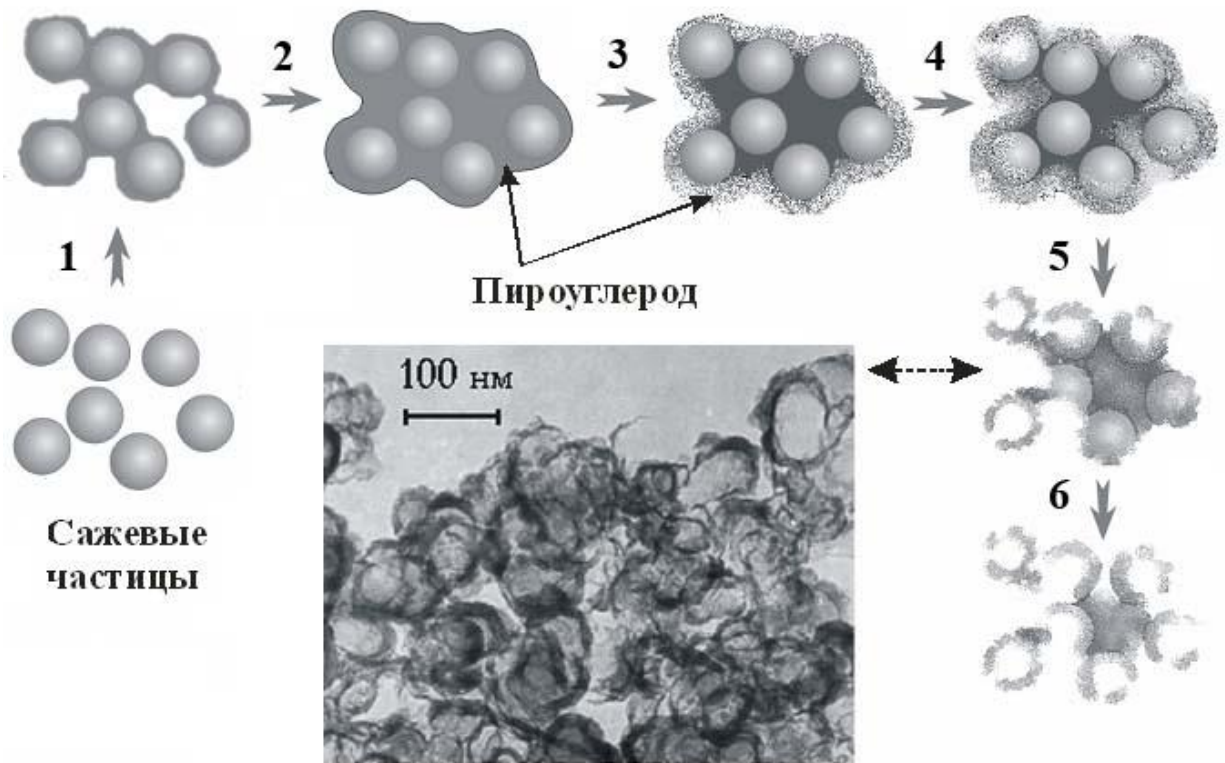


Күйенің ТЭМ суреті

Сибунит тобындағы пирокөміртек

Жоғарыда атап өтілген АК-дің кемшіліктері, негізінен олардың төмен механикалық беріктігімен және қоспалардың болуымен байланысты, соңғы екі онжылдықта бірқатар жаңа көміртегі негізіндегі кеуекті материалдардың жасалуын ынталандырды. Жаңа әзірлемелердің арасында көміртекті-көміртекті композициялық материал болып табылатын, жалпы атауы бар көміртекті материалдардың тұтас класы бар сибунит текті наноматериалдар жасап шығарылды.

Сибунит тобындағы пирокөміртек және пирокөміртек-күйе композициялық материалдары және алынуы қысқаша түрде төменде көрсетілді.



Сибунит сияқты материалдарды өндірудің технологиялық кезеңдері

- Табиғи газдың пиролизі арқылы түйіршіктерді пиролизикалық көміртегімен (3-5% дейін) нығыздау(1);
- Түйіршіктерді 700-850°C температурада сұйық қабат режимінде одан әрі карбонизациялау (2);
- Композиттік материал түйіршіктерін бу-ауа қоспасымен активтендіру(3-6);

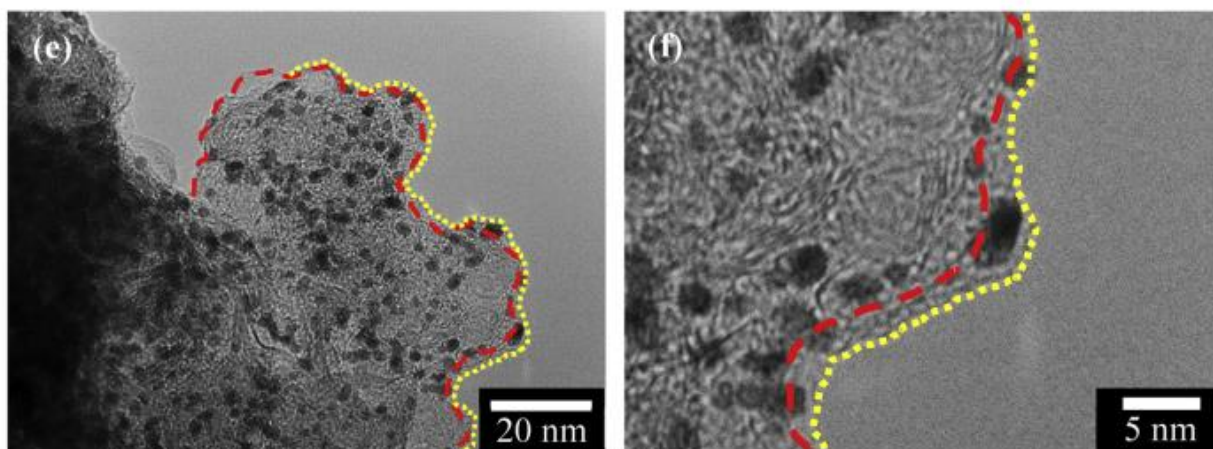
Сибунит негізіндегі өнімдер ассортименті

Форма	Вид	Размер	
		D _{ндр} , мм	L, мм
Экструдаты		1,5-8	3-10
		3-8	5-15
		5-8	8-15
		5-8	8-15
Микроблоки		10-12	10-20

Форма		Размер блока, мм		Ширина ячейки, мм
блока	ячейки	диаметр	длина	
	□	10 - 50	100-120	0,5 - 5
	△	20 - 50	100-120	0,5 - 5
	□	20 - 50	100-120	0,5 - 5
	△	20 - 50	100-120	0,5 - 5



Катализде Сибунитті қолдану салалары: катализаторлар мен электрокатализаторларға арналған тасымалдағыш (металдар – Pt, Ru, Pd, Ag, Rh). Мысал ретінде сибунитке отырғызылған платина катализаторының ТЭМ суреті келтірілді.



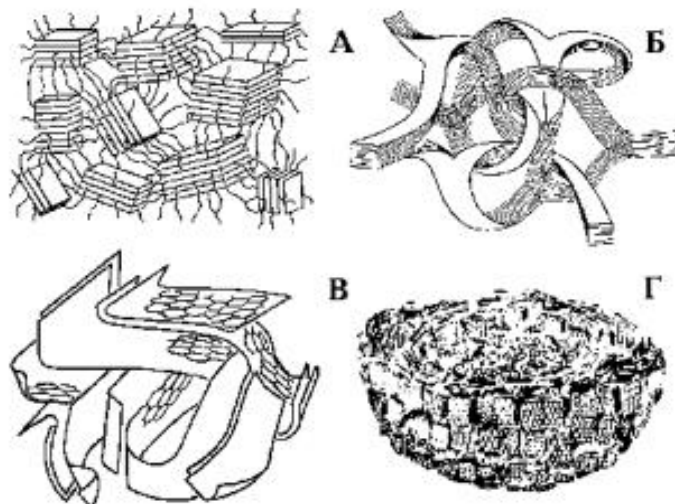
Сибунит тасымалдағышының жалпы сипаттамасы

- | | |
|---|---|
| ➤ Белгілі бір беттің өзгеруі мен кеуекті құрылымның параметрлерінің кең спектрі | $S_{\text{БЕТ}} = 5 - 550 \text{ м}^2/\text{г},$
$V_{\text{кеуек}} = 0.1 - 1.4 \text{ см}^3/\text{г},$
$D_{\text{кеуек}} = 5 - 80 \text{ нм}$ |
| ➤ Жоғары тазалық | Күлділік < 0.2% |
| ➤ Кристалл құрылымында жоғары реттілік дәрежесі | $L_a \sim L_c = 3 - 4 \text{ нм},$
$d_{002} = 0.345 - 0.350 \text{ нм}$ |
| ➤ Жоғары механикалық беріктік | 210 кг/см ² |
| ➤ Жоғары химиялық және термиялық төзімділік | |
| ➤ Төмен көлемді электр кедергісі | 0.0012 Ω×м |
| ➤ Өнімдердің әртүрлі морфологиясы мен өлшемдері | Ұнтақтар, түйіршіктер, экструдтар, блоктар |

Катализдегі квазиграфиттік көміртекті материалдар

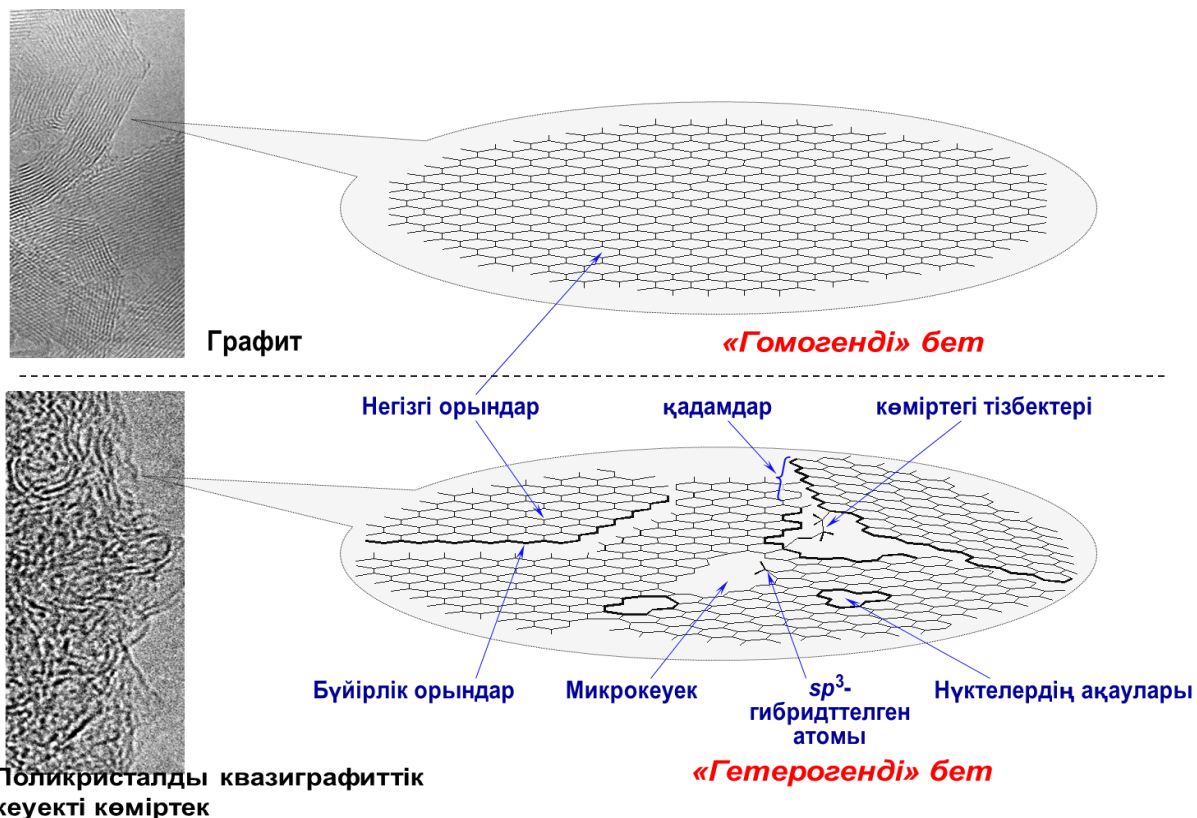
Квазиграфитті көміртекті материалдарды қолданудың кең спектрі олардың текстуралық және микроқұрылымдық қасиеттерінің, сондай-ақ бетінің химиялық күйінің өзгеруінің кең спектріне байланысты болады.

Квазиграфитті көміртекті денелердің көміртекті қаңқасының микроқұрылымының модельдері



- А - шоғырлы жиектелген үлгі,
- Б - молекулярлық лента шумақ үлгісі,
- В - "кесілген қағаз" тәрізді моделі,
- Г - күйе бөлшегінің микроқұрылымының моделі

Квазиграфиттік көміртекті материалдардың беткі нанотекстурасы



Әдебиеттер:

1. Пахомов Н.И. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск, Изд. СО РАН, -2011. - 262с.
2. Колесинков И.М. Катализ и производство катализаторов. –М: Изд. "Техника". -2004. -400 с.
3. Synthesis of Solid Catalysts. / Ed. K.P. de Jong. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, - 2009.
4. Қ. Күзембай, Қ. Досымов. Гетерогендік катализге кіріспе. Алматы: Қазақ университеті, 2013. – 376 б
5. Промышленный катализ в лекциях. Выпуск 3 (катализ и физико-химические методы). – М: Изд. "Калвис". -2006. -128 с.