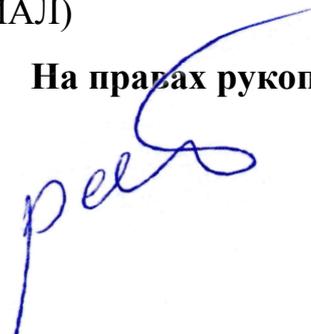


ЦЕНТР НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ФЕДЕРАЛЬНОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО УЧЕРЕЖДЕНИЯ НАУКИ  
«ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА  
ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК» (ОМСКИЙ ФИЛИАЛ)

На правах рукописи



**Райская Евгения Александровна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССА  
ПОЛУЧЕНИЯ ПЕНОУГЛЕРОДА ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРЫ  
ИЗ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ**

1.4.4. Физическая химия

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель-  
кандидат химических наук,  
ведущий научный сотрудник

Бельская О.Б.

Омск - 2024

## Оглавление

---

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	11
1.1 Пеноматериалы.....	11
1.2. Углеродные пеноматериалы, их структура и области применения...	12
1.2.1. Применение в строительстве.....	14
1.2.2. Углеродные пены в медицине.....	14
1.2.3. Углеродные пены в самолето- и авиастроении.....	15
1.2.4. Применение в качестве устройств накопления энергии.....	15
1.2.5. Углеродная пена в химической промышленности.....	15
1.3. Получение углеродных пен.....	16
1.3.1. Сборка графеновых наноллистов.....	16
1.3.2. Темплатная карбонизация шаблона.....	18
1.3.3. Пиролиз под давлением.....	20
1.3.4. Добавление вспенивающего агента.....	23
Заключение.....	26
Глава 2. Экспериментальная часть.....	27
2.1. Метод получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси.....	27
2.1.1. Установка микропиролиза для получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (Установка №1).....	27
2.1.2. Установка для получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (Установка №2).....	28
2.2. Методы исследования продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси.....	28
2.2.1. Индивидуальный состав.....	28
2.2.2. Хроматографический анализ летучих продуктов пиролиза.....	29
2.2.3. Обработка данных программным обеспечением «Парсер».....	29
2.2.4. Компонентный групповой состав.....	31

2.2.5. Атомно - адсорбционная спектроскопия.....	32
2.2.6. ИК – спектроскопия.....	32
2.2.7. ЯМР – спектроскопия.....	33
2.2.8. Структурно-групповой анализ жидких продуктов.....	33
2.3. Вспенивание жидких продуктов.....	33
2.3.1. Рентгенофазовый анализ.....	34
2.3.2. Рамановская спектроскопия.....	34
2.3.3. Методика определения насыпной плотности.....	35
2.3.4. Пикнометрическая плотность.....	35
2.3.5. Методика определения содержания золы.....	36
2.3.6. Термогравиметрический метод исследования образцов.....	36
2.3.7. Методика электронного парамагнитного резонанса.....	37
2.3.8. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения.....	37
2.3.9. Сканирующая электронная микроскопия.....	38
2.3.10. Адсорбционный метод.....	39
2.3.11. Методика фракционирования.....	39
2.3.12. Методика определения сорбционной емкости.....	40
2.4. Модифицирование поверхности ПУ-Я.....	40
2.4.1. Методика количественного определения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных материалов.....	41
2.5. Методика получения ячеистого пеноуглерода из технических продуктов нефтепереработки.....	41
2.6. Описание каталитической установки гидрирования бутиндиола.....	42
2.6.1. Приготовление палладиевого катализатора из ПГК на ПУ-Я-3...	43
2.6.2. Каталитические испытания палладиевых катализаторов в реакции гидрирования бутиндиола.....	43
Глава 3. Результаты и обсуждения.....	44
3.1. Получение пеноуглерода ячеистого строения.....	44

3.1.1. Влияние условий процесса на выход жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси.....	44
3.1.1.1. Влияние концентрации углеводородной смеси на выход жидких продуктов пиролиза.....	45
3.1.1.2. Влияние скорости потока газовой смеси на выход жидких продуктов пиролиза.....	45
3.1.1.3. Влияние состава газовой смеси на выход жидких продуктов пиролиза.....	47
3.1.1.4. Влияние температуры процесса на выход жидких продуктов пиролиза.....	48
3.1.1.5. Влияние газа - разбавителя на выход жидких продуктов пиролиза.....	50
3.1.2. Исследование состава жидких продуктов пиролиза.....	51
3.1.2.1. Исследование компонентного состава жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси.....	51
3.1.2.2. Исследование группового состава жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси.....	55
3.1.2.3. Исследование жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси методом ИК-спектроскопии.....	58
3.1.2.4. Исследование состава жидких продуктов пиролиза пропан- бутановой смеси методом структурно-группового анализа.....	59
3.1.3. Формирование и трансформация мезофазы.....	62
3.2. Строение ячеистого пеноуглерода.....	67
3.2.1. Исследование ячеистого пеноуглерода методами СЭМ и ПЭМ..	67
3.2.2. Структурные характеристики углеродной пены.....	72
3.2.3. Термическая стабильность ячеистого пеноуглерода в окислительной атмосфере.....	76
3.2.4. Изучение закрыто- и открытоячеистого углерода методом электронного парамагнитного резонанса.....	76

3.2.5. Исследование текстурных характеристик ячеистого пеноуглерода адсорбционным методом.....	81
3.3. Функционализация поверхности ячеистого углерода.....	82
3.4. Газофазное модифицирование.....	87
3.4.1. Изменение спектров рентгенофазового анализа ячеистого пеноуглерода в ходе модифицирования.....	91
3.4.2. Характеристика спектров КР модифицированного ячеистого пеноуглерода.....	93
3.4.3. Исследование влияния термических обработок на состав функциональных групп поверхности ПУ-Я и его текстурные характеристики.....	95
Глава 4. Направления использования.....	97
4.1. Использование в качестве сорбента крупных молекул с водной поверхности.....	97
4.2. ПУ-Я из углеводородсодержащей технической смеси и оценка его сорбционных свойств.....	105
4.3. Оценка каталитических свойств палладиевых катализаторов на основе ПУ-Я в реакции гидрирования бутиндиола.....	112
ВЫВОДЫ .....	117
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	119

## **ВВЕДЕНИЕ**

Геометрическая форма углеродных материалов, используемых в качестве адсорбентов и носителей катализаторов, является важным фактором, определяющим эффективность как процессов тепло- и массопереноса, так и химических превращений. Для каждого физико-химического процесса подбираются оптимальные форма и размер носителя. Ряд каталитических, адсорбционных и электрохимических процессов требуют специфическую форму углеродных материалов, например, пакеты из плоских пластин, мембраны, блочные изделия сотовой структуры, адсорбционные колонки и пр.

Одними из перспективных, но менее изученных материалов, являются углеродные пены. Они сочетают в себе присущую углероду в отсутствие воздуха высокую термическую и химическую стойкость, гидрофобную поверхность, высокую теплопроводность, электропроводность и т.д, а благодаря “ажурности” трехмерной структуры, характеризуются низкой плотностью, высокой внешней поверхностью и низким сопротивлением движению высокоскоростных потоков через объем такого материала.

Известны многочисленные работы по получению пеноуглерода за счет темплатной карбонизации углеродных предшественников, где в качестве прекурсора выступает углеродсодержащий материал ячеистого строения, в частности меламин. Интерес представляют работы, показывающие возможность получения пеноуглерода при вспенивании прекурсора, либо при повышенном давлении, либо за счет добавления вспенивающего агента.

С другой стороны, одной из важнейших задач промышленности является вовлечение в переработку всех видов природного органического сырья. Пропан-бутановая смесь является одним из товарных продуктов нефте- и газопереработки. Методом пиролиза из этих газов получают алкены, а образующиеся при этом жидкие пиролизные смолы являются побочным нежелательным продуктом.

Разработанный метод получения пеноуглерода с ячеистой структурой, включающий использование жидких продуктов, образующихся при пиролизе

углеводородных газов, в качестве предшественника пеноуглерода, обладает следующими преимуществами по сравнению с известными, поскольку:

1) при сохранении технологической последовательности достигается высокая чистота получаемого материала (содержание углерода более 99%);

2) соответствует задачам рационального использования доступного газового сырья (пропан-бутановой смеси) и пиролизных смол, как побочного продукта различных термических процессов.

Для обоснования эффективности предложенного метода получения ячеистого пеноуглерода получаемого из продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси необходимо провести комплексный анализ влияния параметров процесса пиролиза на выход и состав жидких продуктов, данные о формировании мезофазного предшественника пеноуглерода, условиях формирования полиэдрической структуры углеродного материала. Детальный анализ структуры и текстуры полученного материала позволит выявить потенциальные направления его использования.

**Цель работы** заключалась в установлении закономерностей получения ячеистого пеноуглерода из продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси, изучении структуры и свойств пеноуглерода и определении возможности его применения в качестве носителя катализаторов и сорбента нефтяных загрязнений с поверхности воды.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние параметров процесса на выход и состав жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси в условиях получения мезофазного предшественника пеноуглерода.

2. Изучить структуру и свойства ячеистого пеноуглерода.

3. Разработать метод получения пеноуглерода из технических продуктов и изучить сорбционные свойства получаемых материалов для очистки поверхности воды от нефтепродуктов.

4. Провести апробацию полученного материала в качестве носителя палладиевого катализатора и исследовать его каталитические свойства в реакции селективного гидрирования бутиндиола.

#### **Научная новизна.**

Впервые предложено и обосновано применение пропан-бутановой смеси для получения пеноуглерода ячеистой структуры из пропан-бутановой смеси двухстадийным методом.

Показано, что жидкие продукты пиролиза преимущественно представлены полиароматическими структурами, усредненная молекула которых содержит около двадцати атомов углерода, образующих многоядерную (семь циклов) структуру с пятью ароматическими кольцами. Установлено, что состав жидких продуктов может изменяться со временем, формируя ароматические асфальтеноподобные слои мезофазы.

Впервые показано, что структура пеноуглерода формируется вследствие протекания процессов вспенивания и карбонизации мезофазы при 850°C без добавления специальных соединений-вспенивателей, что позволяет достичь низкой объемной плотности (0,02 г/см<sup>3</sup>) и высокой степени чистоты получаемого материала.

Показана возможность получения пеноуглерода из технических углеводородных смесей и исследованы его свойства в качестве сорбента для удаления нефти и светлых нефтепродуктов с поверхности воды.

Впервые получен палладиевый катализатор на основе пеноуглерода и исследованы его каталитические свойства.

#### **Практическая значимость.**

Разработан и запатентован двухстадийный метод получения ячеистого пеноуглерода. Метод получения ячеистого пеноуглерода, разработанный в данном исследовании, может использоваться для синтеза подобных материалов не только из продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси, но и другого

углеводородного сырья. Приемы газофазного модифицирования, позволяют увеличить прочность и геометрическую поверхность пеноуглерода по сравнению с исходным материалом. Показана возможность использования пеноуглерода в качестве регенерируемого сорбента для удаления нефтяных загрязнений с поверхности воды. На примере практически важной реакции селективного гидрирования бутиндиола показано, что ячеистый пеноуглерод может быть эффективно использован как носитель каталитически активных частиц палладия.

**На защиту выносятся:**

1. Метод получения ячеистого пеноуглерода из пропан-бутановой смеси.
2. Совокупность данных о составе и трансформации жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси.
3. Результаты исследования структуры ячеистого пеноуглерода, получаемого прямым вспениванием жидких продуктов.
4. Совокупность данных о свойствах ячеистого пеноуглерода как сорбента и как носителя катализатора

**Личный вклад автора.** Автор непосредственно участвовала в постановке цели и задач исследования, планировании и проведении экспериментальных работ, анализе, обработке и интерпретации полученных данных, в подготовке публикаций.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается применением комплекса современного научно-исследовательского оборудования, взаимодополняющих физико-химических методов исследования и аттестованных методик анализа.

**Апробация работы.** Основные результаты работы представлялись на следующих конференциях: 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк,

2018); 9-я Международная научно-техническая конференция "Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства" (Омск, 2019); Юбилейная научная конференция "XXI век: Химия в жизнь" (Омск, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019); 10-я Международная научно-техническая конференция "Техника и Технология Нефтехимического и Нефтегазового Производства" (Омск, 2020); Четвёртая школа молодых учёных "Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы" (Красноярск, 2020); 11-я международная научно-техническая конференция "Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства" (Омск, 2021).

**Публикации.** По результатам вошедших в диссертацию исследований опубликовано 8 статей, 6 тезисов докладов на конференциях, получен 1 патент.

## **Глава 1. Литературный обзор**

### **1.1. Пеноматериалы**

На сегодняшний день огромный интерес областей применения находят трехмерные наноструктурированные материалы ячеистого строения, по структуре напоминающие затвердевшую пену. Внутренняя структура таких материалов, а так же прочностные и гидравлические характеристики, определяются как особенностями технологических режимов их получения, так и параметрами исходного сырья. В результате получается широкий спектр пеноматериалов, имеющих различия в структуре матрицы и перемычек. Подобные материалы характеризуются наличием канальных пор, которые представляют собой связную сеть, пронизывающую весь образец.

Синтез пеноматериалов осуществляется на основе сырья как органического, так и неорганического происхождения. К неорганическим пенам относятся пеностекло, пенобетон, пеносиликат, пенокерамзит, металлические пены и т. п. материалы. Так, например, авторами [1] показан способ получения пеностекла, который включает приготовление порошкообразной смеси на основе боя стекольной продукции и смешение данной массы с газообразующим агентом. Последующий нагрев смеси при температурах 700-800°C, приводит к вспениванию и получению либо гранулированного пеностекла за счет предварительного окатывания заготовок во вращающихся печах, либо стеклоблока за счет вспенивания в металлической форме [2].

Известны способы получения металлических пен на основе никеля, меди, алюминия и других металлов [3]. При этом получение данных пен возможно за счет электроосаждения металла на поверхность органической матрицы [4], при вспенивании жидкого расплава с использованием пенообразователя [5], газовой продувкой [6], полутвердым стадийным вспениванием путем уплотнения металлического порошка и пенообразователя [7], расположением полых сфер (микрошариков) и распределением микрошариков в жидком расплаве [8].

Из материалов, полученных на основе органического сырья, наибольшее распространение получили пеноматериалы из поливинилхлорида, полистирола, фенолформальдегида и других высокомолекулярных синтетических смол. При этом пеноматериалы, состоящие на 85-90% из инертной газовой фазы, например, пенополиуретан, характеризуются низкой плотностью и относятся к группе газонаполненных пластмасс [9].

В качестве исходных компонентов пенополиуретана обычно применяются продукты нефтехимической промышленности (полиолы и полиизоцианаты) [10], однако, не лишним будет отметить, что возможна выработка компонентов из масел растительного происхождения. В частности, прекрасно подходят для этой цели касторовые масла [11]. Также возможно получение полиолов из соевого, рапсового и подсолнечного масел [12].

В свою очередь, фенольные пены привлекли большое внимание в качестве изоляционных и огнестойких материалов из-за их высокого соотношения прочности и веса, низкой теплопроводности и превосходных огнезащитных свойств, включая низкую воспламеняемость и низкое дымовыделение.

Известно [13], что фенолформальдегидные пены на биологической основе были успешно получены с использованием деполимеризованного гидролизного лигнина, полученного при низких температурах и давлении. Однако, способы выработки компонентов из биологической составляющей, экономически нецелесообразны по причине значительного различия в стоимости растительного и нефтехимического сырья. Именно поэтому биогенные пено-компоненты и не нашли широкого применения и их использование ограничено очень узким кругом специфических задач.

## **1.2. Углеродные пеноматериалы, их структура и области применения**

Среди большого многообразия пен особую область занимают пеноматериалы на основе углерода. Это обусловлено несколькими обстоятельствами, в том числе высокими значениями удельной поверхности и пористости, химической

стойкостью в агрессивных средах, а также большими возможностями в вариации их свойств путем подбора исходного сырья. При этом необходимо учитывать, что, в зависимости от особенностей технологических режимов, углеродные пены различаются как по микроструктуре матрицы, так и по структуре перемычек.

В отличие от известных пористых углеродных материалов, размер пор, которых варьируется от микро ( $<2$  нм) до макро ( $>50$  нм) [14] пористого пространства, размер пор углеродной пены можно регулировать от нанометрового до миллиметрового уровня [15]. Пены, обладающие нанометровыми размерами пор, представляют собой структуру с полностью или частично закрытыми ячейками (рис. 1.1.). Данные углеродные пены обладают высокой механической прочностью при невысокой пропускной способности. По сравнению с первым типом, структура с открытыми ячейками, представляет собой полиэдрическую пену, где гранями выступают углеродные каналы, соединяющиеся в узлах, (рис. 1.1. б), что обеспечивает сверхвысокую проводимость, вплоть до 99%.

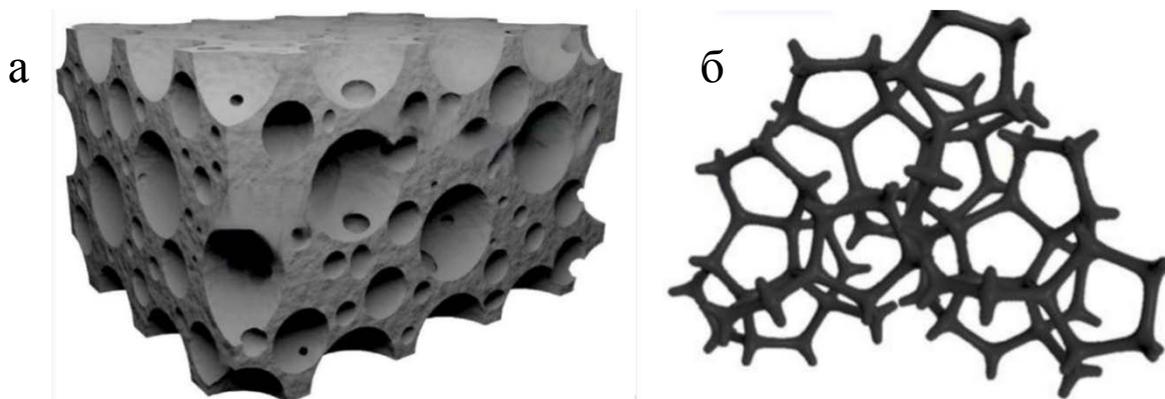


Рисунок 1.1. Модель микроструктуры углеродной пены: (а) закрытоячейстой, (б) открытоячейстой.

Эти достоинства определяют разнообразные возможности применения углеродных пен во многих областях науки и техники, включая химическую промышленность, электронику, возобновляемые источники энергии, легкую промышленность, аэрокосмическую промышленность и биомедицину.

### **1.2.1. Применение в строительстве**

Пеноматериалы находят применение в строительстве для уменьшения массы конструкций, а также в качестве теплоизоляционного материала [16]. Например, пеноуглерод может использоваться для строительства легких перегородок, стен и фасадов зданий, в качестве наполнителя в сэндвич-конструкциях. Одним из вариантов такой конструкции являются многослойные балки с сердцевиной из пеноуглерода [17], которые были испытаны при статических нагрузках на изгиб в четырех точках и по мере достижения максимальных величин продемонстрировали линейное упругое поведение разрушающих нагрузок. Использование пеноуглерода для утепления стен и потолков, позволяет существенно снизить затраты на энергию.

### **1.2.2. Углеродные пены в медицине**

В медицине пеноматериалы в основном применяются для производства биоматериалов и в тканевой инженерии. Такое применение обусловлено не только благодаря ее высокой пористости, но и высокой биосовместимости. В тканевой инженерии каркасы из углеродной пены используются в качестве трехмерных структур для поддержки роста и регенерации тканей, для изготовления протезов, ортопедических материалов и других медицинских изделий [18]. Высокая пористость и взаимосвязанная структура углеродной пены обеспечивают проникновение клеток и питательных веществ, способствуя образованию тканей. Использование коллиматоров из углеродной пены для протонной терапии показало, что данный материал является перспективным, так как производит около 16% нейтронов, что значительно ниже по сравнению с вольфрамовым коллиматором, производящим 66% первичного пучка в форме нейтронов [19].

Кроме того, данные материалы могут применяться как для изготовления фильтров улавливания различных микробных патогенов [20], так и для фильтров водоочистки, воздуха и прочее [21, 22], при отоплении зданий [23, 24].

### **1.2.3. Углеродные пены в самолето- и авиастроении**

Пеноматериалы нашли широкое применение в авиа- и самолетостроении для создания конструкционных деталей, таких как бамперы и кузовные детали, которые обладают высокой прочностью и легким весом, что позволяет уменьшить общий вес автомобиля и приводит к улучшению экономичности топлива и снижению выбросов CO<sub>2</sub>. Более того, такие материалы обладают превосходной теплопроводностью [25], что делает их подходящими для использования в качестве теплозащитных экранов, термоизоляторах и системах охлаждения для рассеивания тепла, выделяемого двигателями, электроникой и другими бортовыми системами. Это помогает предотвратить перегрев и обеспечивает оптимальную производительность.

### **1.2.4. Применение в качестве устройств накопления энергии**

Интерес в использовании материалов на основе пеноуглерода в качестве устройств накопления энергии обусловлено тем, что широкопористая структура обеспечивает высокий контакт электрод-электролит за счет быстрого переноса ионов, что приводит к высокой удельной емкости и производительности аккумуляторов [26] и суперконденсаторов [27].

Для суперконденсаторов на основе углеродной пены были достигнуты конкурентно способные характеристики, такие как удельная емкость 305 Ф/г при напряжении 1,4 В в электролите KOH, и плотность энергии 20,9 Вт·ч/кг при мощности 191,3 Вт/кг и напряжении 1,7 В в электролите Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [28]. Данный материал по основным показателям превосходит суперконденсаторы из композиционных материалов на основе углерода в водном электролите.

### **1.2.5. Углеродная пена в химической промышленности**

Углеродная пена в химической промышленности, зачастую представляет собой предварительно отформованные материалы, которые широко используются

в качестве адсорбента для удаления тяжелых металлов и агрессивных химикатов [29, 30], пористых электродов [31] и поглотителей удара/энергии [32, 33], однако больший интерес представляет каталитическая отрасль. Мегапористость данных материалов усиливает турбулентность газов, проходящих через пену, и обеспечивает лучшее перемешивание при меньшем перепаде давления [34-37].

Таким образом, пеноматериалы представляют собой уникальные материалы с разнообразными свойствами и множеством применений в различных отраслях науки и техники. С развитием технологий и новых способов получения пеноматериалов, можно ожидать ещё большего разнообразия приложений и возможностей для данного типа материалов.

### **1.3. Получение углеродных пен**

Учитывая роль углеродной пены в области применения новых современных и высоких технологий, особенно важно проанализировать закономерности синтеза и формирования ячеистой структуры. Создание новых пеноуглеродных материалов, главным образом связано с природой углеродсодержащего сырья, а также с подбором оптимальных технологических режимов.

Процессы получения углеродных пен подразделяются на четыре группы:

- Сборка графеновых нанолистов
- Темплатная карбонизация шаблона
- Пиролиз под давлением
- Добавление вспенивающего агента

#### **1.3.1. Сборка графеновых нанолистов**

Графеновая пена (аэрогели) представляет собой углеродные пены, в основе которых лежат графеновые нанопластины. Данные материалы являются одними из самых легких материалов в мире, их пористость достигает до 99,8%. Такая высокая пропускная способность достигается за счет процесса сушки получаемого гидрогеля [38] в ходе удаления растворителей и замены их воздухом.

Основным прекурсором для получения таких пен является оксид графена, образующийся в результате интеркаляции, окисления и отслаивания графита. Углеродная пена на основе графена может быть изготовлена различными методами, такими как самосборка [39], сборка при помощи шаблона [40], химическое сшивание [41], химическое осаждение из газовой фазы (CVD) [42] и т.д. Среди этих методов самосборка считается одной из наиболее эффективных и широко используемых способов получения 3D материалов на основе графеновых листов.

Метод самосборки означает, что базовая структура оксида графена самопроизвольно преобразуется в стабильную трехмерную структуру графена при взаимодействии нековалентной  $\pi$ - $\pi$  связи. При этом выделяют три наиболее популярных метода синтеза, такие как гидротермальный процесс [43, 44], химическое восстановление [45] и процесс, индуцируемый ионами металлов [46].

Впервые графеновые пены получены одностадийным гидротермальным методом за счет нагревания водной дисперсии гомогенного оксида графена в герметично закрытом автоклаве. В результате длительной выдержки (12 часов) при 180 °C и последующей сублимационной сушки были получены трехмерные пористые графеновые сетки (рис.1.2.) [47].

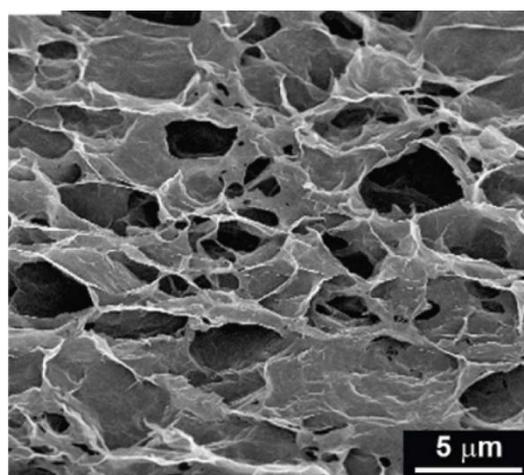


Рисунок 1.2. СЭМ-изображения внутренних микроструктур вспененного графита [47]

Для дальнейшего повышения степени восстановления графена в раствор, содержащий оксид графита, добавляли некоторый химический восстановитель, такой как аскорбиновая кислота [48], борогидрид натрия [49], мочевины [50] и др.

Использование технологии смешанных растворов, для приготовления вспененного графита обусловлено тем, что благодаря большому количеству кислородсодержащих групп на поверхности окисленного графита обеспечивается его высокая дисперсность в полярных растворителях (вода, этандиол, ДМФ и так далее) [51, 52]. Стабильная коллоидная дисперсная система формируется за счет водородных связей между оксидом графита и водным раствором, при этом жидкие среды облегчают расслаивание оксида графита в однослойные листы и предотвращают их агломерацию. Так, авторы работы [53], используя водный способ восстановления, основанный на  $(\text{NaBH}_4)$ , синтезировали материал с каналами диаметром 0,8 мкм и высокой степенью электропроводности ( $1500 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ ).

Графеновые пены также были получены путем химического восстановления оксида графита с помощью иодоводорода [54], 1-аскорбиновой кислоты [55] и этилендиамина [56] с последующей возгонкой растворителя путем замораживания в вакуумной камере или сверхкритической сушкой.

Несмотря на многообразие различных методов получения графеновых пен (аэрогелей), у данных процессов существуют некоторые недостатки, основным из которых является то, что зачастую процесс сборки необходимо проводить в жестких условиях (например, при высокой температуре или высоком давлении).

Сам материал обладает низкой механической прочностью, а при сборке в трехмерные макроструктуры графен и его производные могут утратить свойство наноэффекта, которое присуще исходным наноматериалам.

### **1.3.2. Темплатная карбонизация шаблона**

Метод темплатной карбонизации шаблона позволяет контролировать стадию самоорганизации структуры в процессе формирования конечного материала. В

частности, широко используется темплатный метод, с помощью которого можно управлять формой и размером порового пространства в синтезируемых материалах [57], так как именно шаблон определяет структуру пены, которая будет получена.

Темплатами могут служить расходуемые частицы различной формы и размера (мочевина, полимеры), которые легко удаляются в ходе карбонизации. Данные материалы плотно упаковываются внутри пресс-формы вместе с предшественником углерода (смолы, каменноугольные пеки), и вся масса карбонизируется в печи, вызывая испарение темплата, остаток которого удаляется циркуляцией воздуха через вентиляционные отверстия в печи, а затвердевшая смола превращается в твердую открытую ячеистую углеродную пену [58, 59].

Для формирования пористых углеродных структур с однородным и четко определенным типом пор используются матрица как неорганической, так и органической природы. Среди неорганических матриц наиболее широко используются цеолит, мезопористый кремнезем, а также металлическую пену [60, 61].

В то время как неорганические матрицы удаляются после карбонизации травлением или подходящим растворителем, полимерные пены (меламиновая пена, меламиноформальдегидная пена, пенополиуретановая пена и т.д.) могут быть непосредственно карбонизированы или пропитаны смолами и впоследствии карбонизированы с образованием углеродной пены.

В исследовании [62] карбонизированную асфальто-меламиновую губку получали комбинацией меламиновой пены, пропитанной асфальто-водной эмульсией с последующей карбонизацией при 500°C (рис. 1.3.).

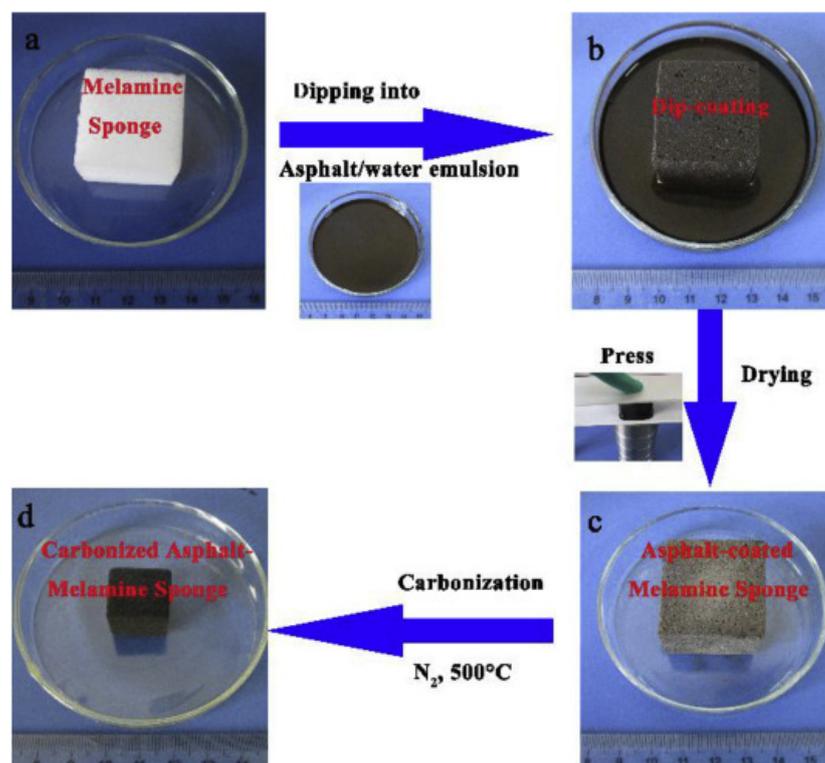


Рисунок 1.3. Схема процесса изготовления карбонизированной асфальто-меламиновой губки [62]

Авторами работы [63] показана возможность получения пеноуглерода на основе меламина. Меламиновую пену помещали на магнитную подставку в кварцевую трубку, после чего проводили прямой процесс карбонизации при скорости потока 200 мл/мин в атмосфере азота. Температуру образца сначала повышали с комнатной до заданной температуры карбонизации при скорости нагрева 10°C/мин и поддерживали в течение определенного периода. Затем образец нагревали до 300°C со скоростью 10°C/мин и естественным образом охлаждали до комнатной температуры. Полученный образец пропитывали полиэтиленгликолем.

### 1.3.3. Пиролиз под давлением

Пиролиз под давлением заключается в насыщении газами разложения самого прекурсора в закрытом сосуде с последующим быстрым снижением давления [64]. В ходе процесса прекурсор, который зачастую представляет собой

различные пеки или тяжелые смолы, помещают в автоклав и нагревают с постоянной скоростью. Повышенное давление внутри автоклава создается либо из-за летучих веществ исходного сырья, либо добавлением инертного газа с давлением до нескольких МПа. По завершении процесса продукт охлаждают до комнатной температуры и быстро сбрасывают давление. Полученную пену, затем карбонизируют при температуре около 1000°C в инертной атмосфере. Так, авторы [65] показывают возможность получения углеродной пены из синтетического пека Mitsubishi на основе нафталина. Вспенивание данного пека проводили в автоклаве с использованием следующих процедур: повышали температуру с комнатной до 523 К со скоростью 4 К/мин, затем скорость нагрева снижали до 2 К/мин, давление в автоклаве при этом составляло 3 МПа. Полученные образцы углеродной пены карбонизировали при 1573 К, а затем графитировали при 2873 К.

Необходимо отметить, что использование реактора высокого давления для получения пеноуглерода позволяет варьировать структуру пор, объемную плотность, пористость, прочность на сжатие, теплопроводность и параметры размера кристаллитов [66, 67]. Пены, полученные в течение длительного времени при постоянной температуре вспенивания, имеют больший размер пор (412 нм), более высокую пористость (83,82%), более низкую насыпную плотность (0,34 г / см<sup>3</sup>), более высокую прочность на сжатие (4,92 МПа) и большее количество взаимосвязанных пор, чем пены, полученные за короткое время при той же постоянной температуре вспенивания [68].

Известны работы, когда к сырью добавляют вспенивающий агент [69, 70]. Например, Liu H. и др. [71] использовали коричный альдегид (3-фенилпропеналь) и борную кислоту для модификации каменноугольного пека. Результаты показали, что добавление коричневого альдегида и борной кислоты увеличивало в каменноугольном пеке содержание компонентов, не растворимых в хинолине и повышало содержание растворимых в толуоле. Кроме того, температура размягчения модифицированного пека с увеличением добавки постепенно снижалась, что позволяло регулировать ячеистую структуру пор приготовленных

углеродных пеноматериалов. При содержании альдегида 7 мас.% получаемая углеродная пена достигала насыпной плотности 0,76 г/см при величине прочности на сжатие 21,27 МПа.

Xinying Wang и др. [72] приготовили углеродную пену путем пиролиза под высоким давлением, используя смесь мезофазного пека и монтмориллонитовой глины. Они изучили влияние количества добавляемой глины на структуру ячеек пор (рис. 1.4.).

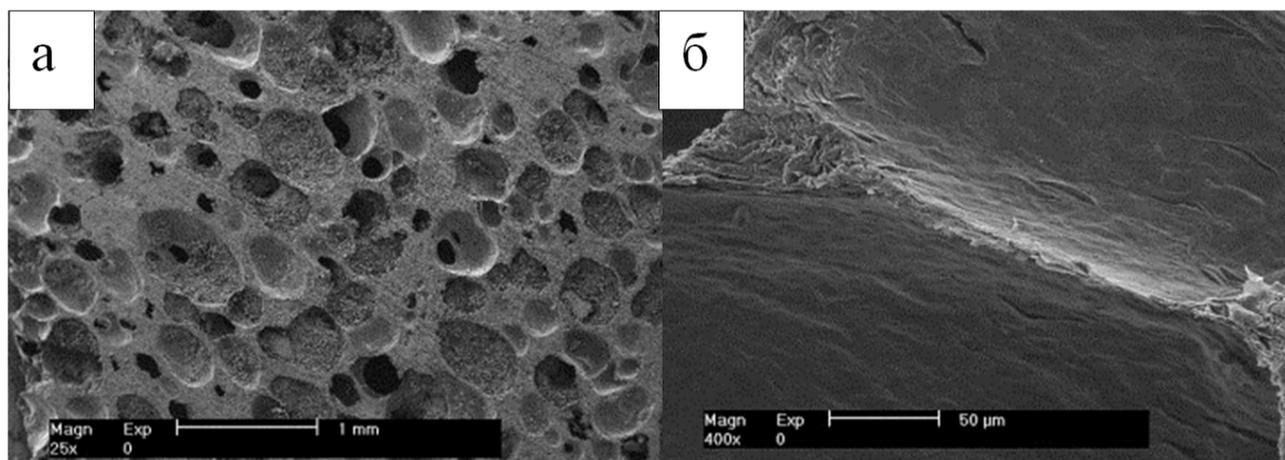


Рисунок 1.4. СЭМ углеродной пены с 5 мас.% глины: а - вид углеродной пены, б - микротрещины на стенке ячейки.

Результаты, представленные в работе [72] показывают, что пористость и теплопроводность полученного материала постепенно снижались, в то время как прочность на сжатие постепенно увеличивались с увеличением содержания глины. При добавлении глины в количестве 10 мас.% углеродная пена имела наименьшую пористость - 45%, а прочность на сжатие возросла до 12,8 МПа.

Авторы работы [73] продемонстрировали возможность создания композитной углеродной пены путем пиролиза смеси мезофазный каменноугольный пек/технический углерод под высоким давлением. Для создания углеродной пены различные массы технического углерода смешивали с измельченным пеком и этанолом. Смесь прогревали в течение 4 ч при 60°C, а затем путем нагрева до 80°C удаляли растворитель. Полученный прекурсор композита помещали в автоклав, где при скорости нагрева 2°C/ мин в среде азота

достигали давление вспенивания. Полученную углеродную пену, карбонизовали при температуре 800°C в токе N<sub>2</sub>. В работе отмечено, что увеличение давления от 1 до 9 МПа приводит к возрастанию количества ячеек в композитной углеродной пене и с увеличением давления вспенивания морфология ячеек постепенно становится регулярной и однородной.

#### **1.3.4. Добавление вспенивающего агента**

В противовес вышеупомянутого процесса вспенивания, требующего оборудования высокого давления и высокой прочности, добавление вспенивающего агента делает возможным осуществить получение пеноуглерода при атмосферном давлении.

R. Narasimman и K. Prabhakaran [74] получили углеродную пену на основе сахарозы, используя в качестве вспенивателя - ортоборную кислоту. Для этого сахарозу нагревали при 180°C до образования однородного расплава, в который медленно добавляли борную кислоту различных концентраций. Полученный расплав нагревали в воздушной среде при 120°C в течение 48 часов для вспенивания и схватывания в органические пенопласты. Полученные материалы карбонизовали в токе аргона при 900°C. При анализе полученного пеноуглерода методом АЭС-ИСП выявлено присутствие 0,44–3,4 мас.% бора. При этом отмечено, что с увеличением концентрации борной кислоты плотность и прочность на сжатие уменьшались, а размер ячеек увеличивался. Исследования снижения массы при динамическом и изотермическом нагревании показали повышенную стойкость к окислению с увеличением концентрации бора (рис. 1.5.).

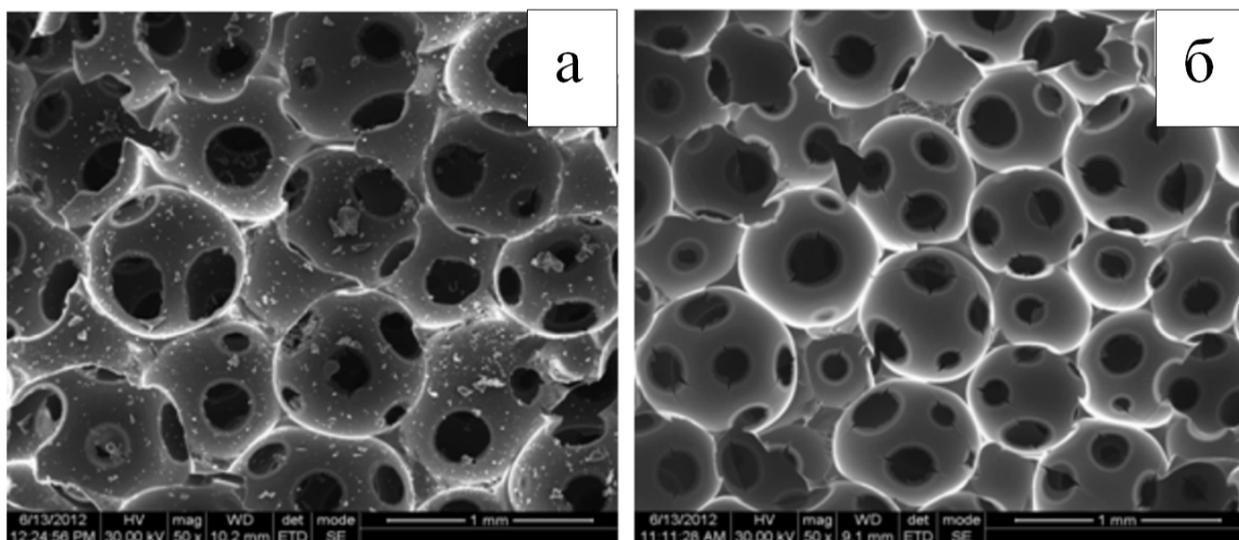


Рисунок 1.5. СЭМ изображения углеродной пены, легированной бором (а - 2 мас.% борной кислоты; б – 4 мас.% борной кислоты [74].

Известны работы по получению углеродных пен полимеризацией арилацетилена с использованием серной кислоты в качестве катализатора, пентана в качестве вспенивающего агента и Твина 80 в качестве стабилизатора пузырьков [75, 76]. Контролируя условия приготовления, такие как пропорция вспенивающего агента, концентрация и объем катализатора, а также количество стабилизатора пузырьков, показана возможность получения углеродных пен с хорошей пористой структурой, гладкими связками и соединениями без микротрещин. Полученный материал характеризовался высокой прочностью на сжатие 25,8 МПа и высоким отношением прочности к плотности 43,0 МПа/(г·см<sup>-3</sup>) благодаря высокому выходу обуглившегося полимера арилацетилена, который составляет до 86% после карбонизации.

Углеродные пены, армированные алюмосиликатами, были получены химическим вспениванием с использованием фенольной смолы, а в качестве пенообразователя, катализатора и поверхностно-активного вещества были выбраны химические вещества класса AR: п-толуолсульфоновая кислота и Твин 80 соответственно [77]. Полученные и карбонизованные при 800°C таким образом пены помогли установить, что с увеличением содержания алюмосиликата их

насыпная плотность и прочность при сжатии увеличивались и с 0,261 до 0,316 г/мл и 3,78 до 4,71 МПа соответственно.

Углеродные пены получали из фенолформальдегидной смолы, полученной полимеризацией фенола и формальдегида (мольное соотношение 1:0,8) со щавелевой кислотой в качестве катализатора, путем продувки смолы раствором этанола различной концентрации при 170°C под давлением 4 МПа с последующей карбонизацией при 800°C [78]. Изменение концентрации фенольной смолы с 0,13 до 0,36 г/мл привело к увеличению насыпной плотности с 0,24 до 0,73 г/мл, прочности при сжатии с 13,1 до 98,3 МПа и теплопроводности с 0,06 до 0,24 Вт/м К.

В исследовании [79], в качестве химического вспенивающего агента использовалась бариевая соль 5-фенилтетразола, температура разложения которой составляет 375°C. Углеродную пену получают сначала насыщением полимера газом под высоким давлением, а затем использованием термодинамических нестабильностей, возникающих при повышении температуры и снижении давления, для образования пузырьков. Внезапная нестабильность мгновенно приводит к образованию пузырьков с равномерным распределением. Затем пузырькам дают вырасти до желаемого размера, после чего процесс останавливают.

Углеродные пены на основе танинов обладают низкой плотностью с очень высокой пористостью (96,4%, из которых 94% открытые) и малой площадью поверхности (менее 1 м<sup>2</sup>/г) [80]. Для их получения данной пены экстракт танина из коры мимозы смешивали с небольшим количеством фурфуролового спирта и водным раствором формальдегида. Когда смесь гомогенизировалась, добавляли диэтиловый эфир (пенообразователь) и 65% толуол-4-сульфоуксусной кислоты (катализатор). Смесь вспенивалась в течение 2 минут при температуре примерно до 40°C с образованием черной пены плотностью от 0,05 до 0,08 г/см<sup>3</sup>. Карбонизацию образцов проводили в электропечи со скоростью нагрева 5°C в минуту до температуры 900°C.

## Заключение

1. Изучены возможности получения трехмерных наноструктурированных материалов ячеистого строения, по структуре напоминающие затвердевшую пену, из органического и неорганического сырья. Установлено, что подобные материалы характеризуются наличием канальных пор, которые представляют собой связную сеть, пронизывающую весь образец.

2. Показано, что среди большого многообразия пен особую область занимают пеноматериалы на основе углерода, характеризующиеся высокими значениями удельной поверхности и пористости, химической стойкостью в агрессивных средах, а также большими возможностями вариации их свойств путем подбора исходного сырья.

3. В настоящее время существует четыре основных метода синтеза пеноуглеродных материалов. Показано, что синтез новых пеноуглеродных материалов, главным образом, связан с природой углеродсодержащего сырья и подбором оптимальных технологических режимов.

4. Обнаружено, что, несмотря на значительное количество работ по получению пеноуглеродных материалов, большинство синтезов получения связаны с использованием концентрированных кислот или органических растворителей, а сам технологический процесс проходит в жестких условиях.

5. Не найдено работ по использованию в качестве сырья углеводородных газов, а большинство получаемых материалов содержат в своем составе гетероатомы, что значительно уменьшает чистоту материала.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Метод получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси

Для получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси были разработаны и созданы две установки. Первая установка – микропиролиза, позволяла фиксировать изменение выхода жидких и твердых продуктов при варьировании условий процесса. Установка №2 - Синтеза жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси, позволила масштабировать процесс и увеличить количество получаемого продукта, без потерь его качества и состава.

#### 2.1.1. Установка микропиролиза для получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (Установка №1)

В горизонтальную печь, помещали кварцевый реактор длиной 300 мм и диаметром 20 мм. Рабочую зону реактора разогревали в среде инертного газа до 850°C. По достижению заданной температуры в реактор подавали пропан-бутановую смесь, которая подвергалась пиролизу. Продукты пиролиза конденсировались на выходе, а также собирались в ловушках, которые помещались в ледяную баню (рис. 2.1.).

По завершении процесса жидкие продукты смывали растворителем. Изменение выхода твердых и жидких продуктов пиролиза измеряли гравиметрическим способом - аналитическими весами.

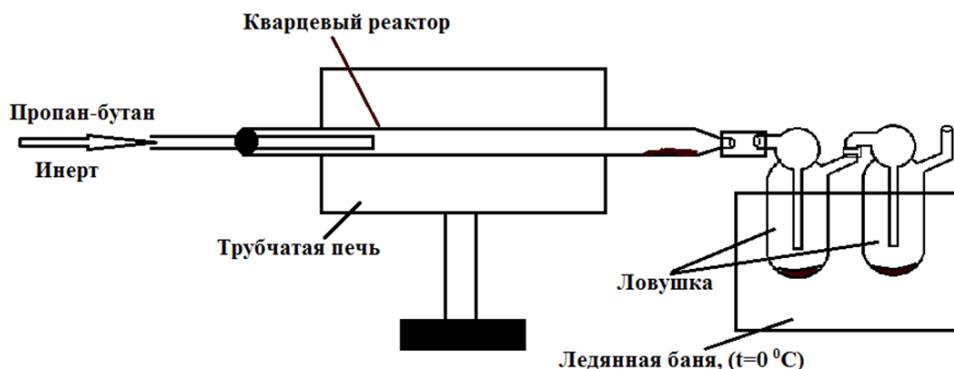


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки микропиролиза (Установка №1).

## 2.1.2. Установка для получения жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (Установка №2)

В горизонтальный кварцевый реактор, помещали кварцевую капсулу длиной 300 мм и диаметром 40 мм, содержащую кварцевые черенки длиной 15 мм и диаметром 6 мм. Рабочую зону реактора разогревали в среде инертного газа до 850°C. Затем в реактор подавали пропан-бутановую смесь, которая подвергалась пиролизу. Продукты пиролиза конденсировались на выходе в более холодной части реактора (400°C) (рис.2.2.).

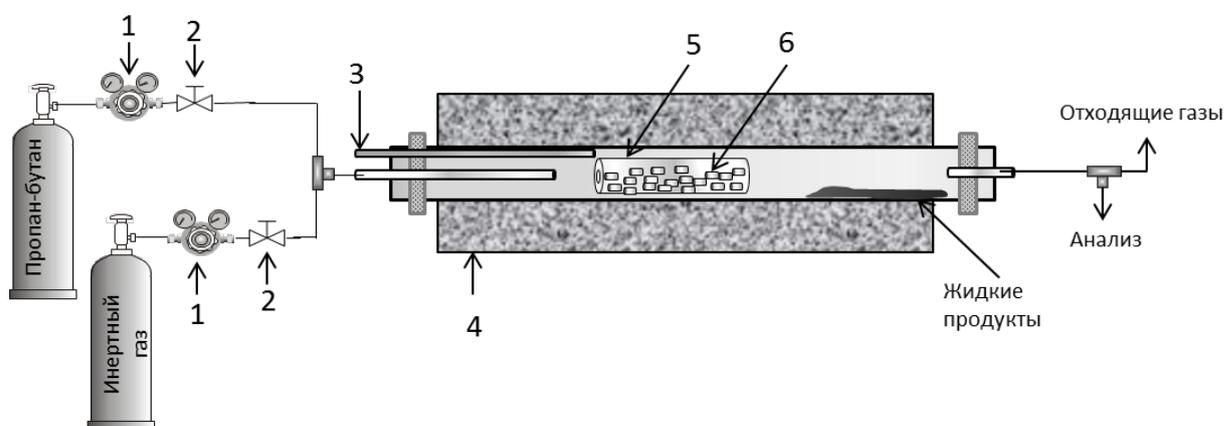


Рисунок 2.2. Схема экспериментальной установки №2 пиролиза пропан-бутановой смеси. 1 – манометр, 2 – чувствительный регулировочный клапан, 3 – термопара, 4 – трубочатая печь, 5 – кварцевый реактор, 6 – черенки из кварцевого стекла.

По завершении процесса жидкие продукты переносили в герметичную емкость для дальнейшего исследования и вспенивания.

## 2.2. Методы исследования продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси

### 2.2.1. Индивидуальный состав

Индивидуальный состав исходных жидких продуктов и отдельных фракций проводили на хромато-масс-спектрометре 6890/5973N фирмы Agilent Technologies с неполярной хроматографической колонкой HP-5ms. Идентификацию пиков на хроматограммах проводили путем сравнения времен удерживания

индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

### 2.2.2. Хроматографический анализ летучих продуктов пиролиза

Пробу смеси после реактора направляли на хроматографический анализ, который проводили с использованием хроматографа марки Цвет-500М. Содержание остаточного пропан-бутана, а также образующихся газов: метана, этана, этилена и ацетилена, определяли с помощью детектора по ионизации в пламени. Условия хроматографирования: капиллярная колонка с неподвижной фазой SiO<sub>2</sub> длиной 30 м, давление газа-носителя (азот) — 1 кгс/см<sup>2</sup>, расход воздуха — 300 мл/мин, расход водорода — 30 мл/мин, температура колонки — 50°C. Содержание азота и образующегося H<sub>2</sub> анализировали с помощью детектора по теплопроводности. Условия хроматографирования: насадочная колонка с цеолитом СаА длиной 1.5 м, скорость газа-носителя (аргон) — 50 мл/мин, ток детектора — 164 мА, температура колонки — 50°C.

По результатам анализа реакционной смеси рассчитывали конверсию пропан-бутана (1) и селективность по продуктам реакции (2):

$$X = \frac{C^0 - C^{\text{тек}}}{C^0} \quad (1)$$

$$S = \frac{C^{\text{прод}}}{C^0 * X} \quad (2)$$

где X — конверсия пропан-бутана, S — селективность по продукту, C<sup>0</sup> — исходная концентрация пропан-бутана, C<sup>тек</sup> — текущая концентрация пропан-бутана, C<sup>прод</sup> — концентрация продукта реакции (метан, этан, этилен, ацетилен).

### 2.2.3. Обработка данных программным обеспечением «Парсер»

Для анализа массива полученных хроматограмм в Омском Государственном Техническом Университете на кафедре «Прикладная математика и фундаментальная информатика» на языке программирования Python было

разработано программное обеспечение (Парсер), позволяющее приводить данные к виду, пригодному для дальнейшей обработки.

Парсер, реализован как конечный автомат для формирования объектов анализа из набора строк. С помощью регулярных выражений был задан список допустимых символьных последовательностей. Каждая из этих последовательностей переводит автомат из одного состояния в другое, применяя к набору символов определённые механизмы для этой пары состояний. На рис. 2.3. изображена диаграмма состояний для автомата.

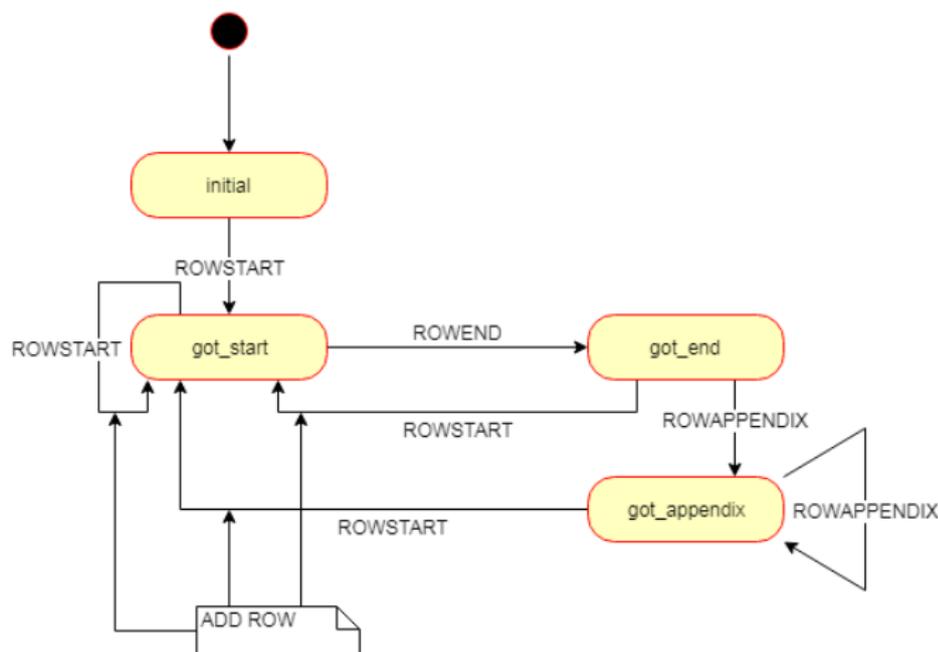


Рисунок 2.3. Диаграмма состояний программного обеспечения «Парсер»

Программное обеспечение реализовано на языке Python 3.6 с использованием библиотеки Python-docx, используемой для извлечения текстовых данных из docx-файлов. Результат работы Парсер хранится в памяти в виде листа готовых к анализу объектов и может быть сохранен на диск в любом удобном формате, например, в CSV.

Предварительно обработанные с помощью Парсер результаты экспериментов были проанализированы: найдены все вхождения соединений в результаты и найдены средние значения наблюдений.

## 2.2.4. Компонентный групповой состав

Полученные жидкие продукты разделяли на отдельные группы путем последовательной экстракции различными растворителями (рис.2.4.).

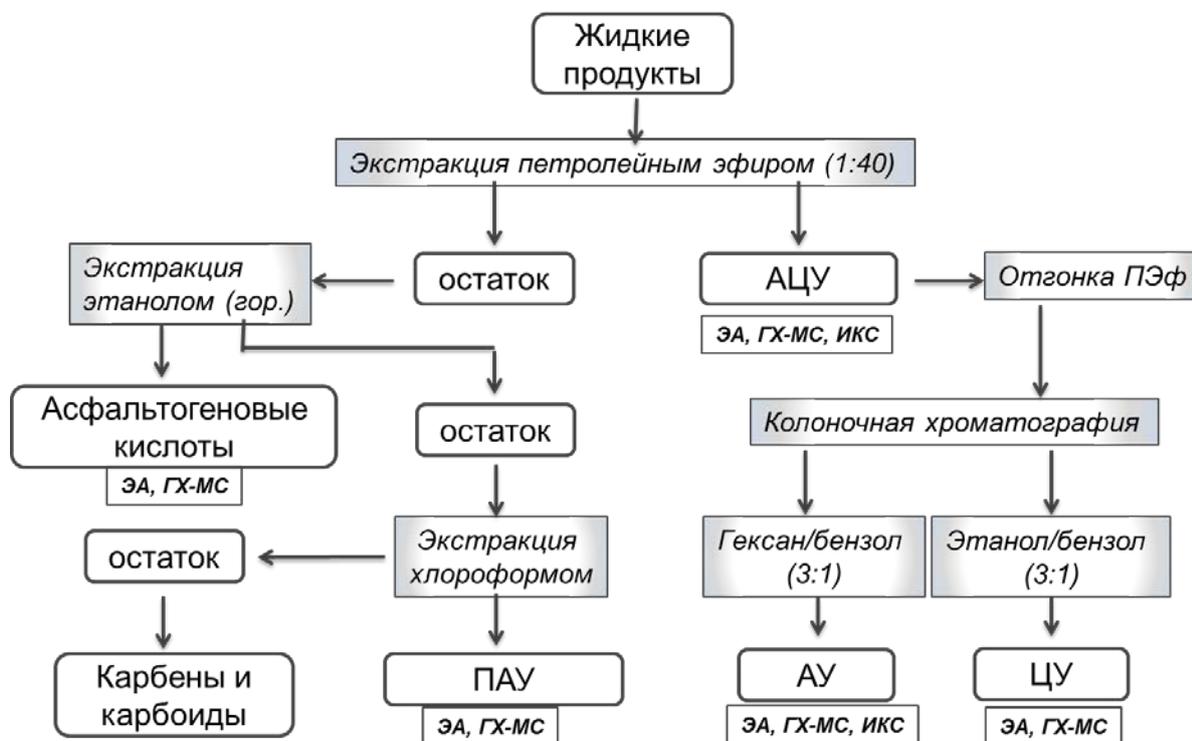


Рисунок 2.4. Схема разделения жидких продуктов разложения пропан-бутановой смеси.

Принятые сокращения: АЦУ – высокомолекулярные алкано-циклоалкановые углеводороды, АУ – алкановые углеводороды, ЦУ – циклоалкановые углеводороды, ПАУ – полиароматические углеводороды, состоящие из 5-8 циклов.

На первой стадии 40-кратным избытком петролейного эфира (60-70°C) экстрагировали фракцию алкано-циклоалкановых углеводородов. Далее, методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК (0,25-0,5 мм), осуществляли разделение фракции АЦУ путем элюирования смесью гексан-бензола (3:1 по объёму) и смесью этанол-бензола (3:1 по объёму) на фракции АУ, ЦУ соответственно. Из полученного на первой стадии неэкстрагируемого остатка, хлороформом выделяли фракцию, состоящую из полиароматических соединений (ПАУ), а твердый нерастворенный остаток представлял собой углеродные соединения сажеподобной структуры [81].

### 2.2.5. Атомно - адсорбционная спектроскопия

Элементный состав жидких продуктов и отдельных групп определяли с помощью элементного анализатора Vario EL Cube фирмы Elementar Analysensysteme GmbH (Германия). Содержание С, Н, N и S определяли одновременно путем каталитического окисления навески образца в кварцевой трубке, разделения образующихся газов и их последующего детектирования на катарометре. В качестве стандарта использовали сульфаниламид. За результат анализа принимали среднее арифметическое пяти параллельных определений. Содержание кислорода рассчитывали по разности между 100% и содержанием С, Н, N и S. Результаты элементного анализа представлены в виде брутто-формул.

### 2.2.6. ИК – спектроскопия

ИК спектры жидких продуктов регистрировали на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700 фирмы «Thermo Fisher Scientific» в спектральном диапазоне 400-7400  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$ . Образец наносили на пластинку KBr в виде растворов, которые затем подсушивали на воздухе. Небольшую часть представленных фракций наносили шпателем в центр пластинки KBr, помещали тефлоновую прокладку толщиной 0.015 мм и прижимали другой пластиной KBr.

Методика получения ИК спектров для ячеистого углерода, заключалась в приготовлении образца в виде очень тонкого однородного слоя, напыленного методом седиментации мелких частиц в стеклянном цилиндре высотой 25 см на пластинку  $\text{BaF}_2$ . Перед напылением образцы дополнительно измельчали в агатовой ступке. Небольшие порции углеродного материала вдвухали через отверстие в верхней части цилиндра и после седиментации крупных частиц (в течение 2-3 мин.) в цилиндр помещали пластинку  $\text{BaF}_2$ . Седиментация мелких частиц протекала около 1 часа. Процедура повторялась 5-7 раз для получения нужной толщины слоя. ИК спектры регистрировали на спектрометре IRPrestige-21 фирмы «Shimadzu» в диапазоне 350-7800  $\text{см}^{-1}$  с разрешением 4  $\text{см}^{-1}$  и числом накопления спектров 50. Спектры обрабатывались с помощью программного

пакета “ORIGIN” (коррекция и сглаживание базовой линии). Из полученного ИК спектра углеродного материала вычитали ИК спектр пластинки BaF<sub>2</sub>.

### **2.2.7. ЯМР – спектроскопия**

Анализ жидких продуктов проводили на ЯМР-Фурье-спектрометре AVANCE AV 300 фирмы Bruker (Германия). Спектры записаны в растворах CDCl<sub>3</sub>, химические сдвиги приведены относительно тетраметилсилана (ТМС) при комнатной температуре. Долю ароматических протонов, протонов в алкильных заместителях и олефинах в образце рассчитывали из спектров <sup>1</sup>H ЯМР (ПМР).

### **2.2.8. Структурно-групповой анализ жидких продуктов**

Структурно-групповой анализ (СГА) жидких продуктов проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН, которая основана на совместном использовании результатов элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [82, 83]. Для представления данных СГА использованы следующие обозначения структурных параметров: С<sub>а</sub>, С<sub>н</sub>, С<sub>п</sub>, С<sub>α</sub>, С<sub>γ</sub> – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул, в α-положениях к гетеро-функциям и ароматическим ядрам и в не связанных с последними в терминальных метильных группах (С<sub>γ</sub>) соответственно; f<sub>а</sub>, f<sub>н</sub>, f<sub>п</sub> – доли углеродных атомов в соответствующих структурных фрагментах; К<sub>о</sub> – общее число колец, К<sub>а</sub> и К<sub>н</sub> – количества ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле.

## **2.3. Вспенивание жидких продуктов**

Полученные на первой стадии жидкие продукты помещали в кварцевую капсулу. Высокотемпературная печь нагревали до 850°C и затем подавали инертный газ аргон, что предотвращало выгорание углеродного материала. После 20 минут продувки аргоном, капсулу с жидкими продуктами помещали в печь,

где происходило их самопроизвольное вспенивание с образованием углерода ячеистой структуры. Процесс вспенивания завершали через пять минут, после прекращения активного газовыделения.

### **2.3.1. Рентгенофазовый анализ**

Исследование фазового состава, а также определение параметров кристаллической структуры было выполнено на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в монохроматическом Cu- $\alpha$  излучении (длина волны 0.15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Lynxeye. Использовали следующие режимы измерения: шаг сканирования — 0.050, время накопления сигнала - 2 сек/точке,  $\text{div.slit}=0.3$ , напряжение и ток накала 40 kV и 40 mA, соответственно; область сканирования  $2\theta$ : 5-90. Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2, 2006 года в программе EVA (Bruker). Уточнение параметров решетки выполняли в программе TOPAS 4.0. (Bruker) по методу наименьших квадратов. Расчет размеров ОКР выполняли по методу фундаментальных параметров (FP) с учетом инструментальной погрешности, которая определялась по стандартному образцу Si (SRM 640d).

### **2.3.2. Рамановская спектроскопия**

Спектры комбинационного рассеяния записывали на дисперсионном спектрометре DXR Smart Raman фирмы “Thermo Fisher Scientific”, снабженном приставкой для регистрации обратно рассеянного света, в диапазоне 50-3500  $\text{cm}^{-1}$ . В качестве детектора применяли матрицу прибора с зарядовой связью (ПЗС-матрица). Длина волны возбуждающего лазерного излучения составляла 633 нм. Мощности лазера были 1 и 5 мВт. Время выдержки и число накопления спектров определялись автоматически, чтобы за 15 мин достичь соотношения сигнал/шум

~ 10000. Из полученного спектра углеродного материала вычитали спектр воздуха.

### **2.3.3. Методика определения насыпной плотности.**

В мерный цилиндр, без дополнительного уплотнения, помещали пробу углеродного материала до уровня  $10 \text{ см}^3$ . На технических весах определяли массу сорбента с погрешностью до  $0,01 \text{ г}$  и затем рассчитывали полученное значение насыпной плотности по формуле (3)

$$\rho_n = \frac{m}{V}, (3)$$

где  $\rho_n$  – насыпная плотность воздушно-сухого сорбента;

$m$  – масса сорбента, занимающего  $10 \text{ см}^3$ , г;

$V$  – объем, занимаемый сорбентом ( $V=10 \text{ см}^3$ ).

За окончательный результат определения насыпной плотности принимали среднее арифметическое трех определений.

### **2.3.4. Пикнометрическая плотность**

Пикнометрическую плотность определяли с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc 1330, "Micromeritics".

Образец объемом  $1 \text{ см}^3$  помещали в калиброванную камеру газового пикнометра, наполненную гелием. Молекулы газа проникали в самые мельчайшие поры образца. Таким образом, образец вытеснял объем газа, равный объему только истинно твердой фазы. Время анализа занимало 2-3 мин.

### 2.3.5. Методика определения содержания золы

Сущность метода заключалась в озолении навески образца в муфеле, прокаливании зольного остатка до постоянного веса при температуре  $800 \pm 25^\circ\text{C}$  и взвешивании остатка.

В два тигля, предварительно прокалённых и взвешенных с точностью до 0,0001 г, помещали ~0,5 г растертого образца. Тигли с навесками ставили в холодный муфель, затем закрывали дверцу и в течение 2–2,5 ч прокаливали навеску образца при температуре  $800 \pm 25^\circ\text{C}$ . Тигли, с зольным остатком охлаждали, сначала на воздухе в течение 5 мин, а затем в эксикаторе, и взвешивали.

Проводили контрольные прокаливания тиглей с зольным остатком в течение 30 мин и определяли изменение веса. При изменении веса менее 0,001 г испытание заканчивали и для расчёта принимали последнее значение.

Анализ проводили параллельно на двух навесках. Изменение массы фиксировалось на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Содержание золы  $A^c$  в % масс. вычисляли по формуле (4):

$$A^c = \frac{100G_z}{G_y(100 - W)} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где  $G_z$  – масса остатка продукта в виде золы, г;  $G_y$  – величина навески угля, г;  $W$  – содержание влаги в испытуемой пробе, % масс.

За результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, округленное до 0,1%.

### 2.3.6. Термогравиметрический метод исследования образцов

Данный метод позволил получить зависимости, по которым определяется потеря в массе вещества в процессе нагревания до высоких температур. Кривая зависимости потери массы от температуры строили в координатах абсцисса-температура, ордината – потеря массы в граммах или процентах. Количественные

определения изменения массы в граммах производили путем измерения расстояния между двумя точками на кривой в направлении от оси массы или между двумя горизонтальными уровнями массы.

Анализ выполняли на синхротронном анализаторе NETZSCH STA 449 C при скорости нагрева  $10^{\circ}\text{C}$  в минуту в интервале температур  $20\text{--}900^{\circ}\text{C}$  в токе воздуха.

### **2.3.7. Методика электронного парамагнитного резонанса**

ЭПР-измерения выполняли при температуре  $25^{\circ}\text{C}$  на спектрометре Bruker EMXplus (“Bruker”, Германия), работающем в X-диапазоне ( $9,7$  ГГц), с резонатором ER 4105 DR при мощности микроволнового излучения  $2,0$  мВт, частотой модуляции  $100$  кГц и амплитудой модуляции  $0,3\text{--}0,9$  Гс. Для количественного анализа использовали эталоны на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов  $1,44\pm 0,1 \times 10^{16}$  и  $1,35\pm 0,1 \times 10^{18}$  (ФГУП ВНИИФТРИ, Россия). При определении g-факторов применяли маркер Bruker ER 4119HS-2100 (“Bruker”, Германия) с паспортным значением  $g = 1,9800\pm 0,0006$ . Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с использованием программы WinEPR Processing, моделирование спектров осуществляли в программе WinEPR SimFonia.

Для записи спектров недиспергированный цельный объёмный фрагмент ПУ-Я массой  $2,5\text{--}3$  мг помещали в кварцевую ампулу с внешним диаметром  $5$  мм. Для проверки влияния макроструктуры материала каждый из образцов после записи спектров растирали в порошок прямиков в ампуле и проводили повторную регистрацию ЭПР-сигнала.

### **2.3.8. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения**

Исследование образцов ячеистого пеноуглерода проводили методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе JEM 2100 “JEOL” (ускоряющее напряжение 200кВ, разрешение по кристаллической решётке 0,145 нм). Калибровку линейных размеров электронно-микроскопических снимков проводили, используя изображение кристаллической решетки (111) - 0,235 нм, полученное с образца, содержащего частицы монокристаллов золота.

Для проведения исследования методом ПЭМ образцы ячеистого углерода растирали в агатовой ступке, затем диспергировали в суспензии этилового спирта (ультразвуковой диспергатор УЗДН-2Т, частота 44 кГц) и напыляли на тонкую полимерную плёнку с углеродным покрытием (толщиной около 10 нм), размещённую на медных сетках – подложках. При помощи специального держателя сеточку с образцом вводили в колонну микроскопа через шлюз предварительной откачки и далее проводили электронно-микроскопические исследования.

Для обработки электронно-микроскопических снимков использовали программное приложение Digital Micrograph™ (“Gatan”). Среднее количество слоев в углеродных пакетах определяли как среднее арифметическое от ~50 измерений индивидуальных пакетов, представленных для каждого образца.

### **2.3.9. Сканирующая электронная микроскопия**

Исследование морфологии образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6610LV фирмы “JEOL” (ускоряющее напряжение 20кВ). Образец материала наносился на токопроводящую углеродную липкую ленту, закрепленную на съёмной пластине из алюминиевого сплава предметного столика. Далее пластину с закрепленным образцом переносили на предметный столик. Затем предметный столик специальной конструкции помещали в микроскоп JSM-6610LV фирмы “JEOL” с приставкой

рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INCAx-act фирмы “Oxford Instruments” для проведения локального химического анализа.

Морфологию поверхности образцов исследовали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ. Локальный химический анализ проводили в 2-3 точках при увеличении 5000. Геометрические размеры объектов определяли с использованием программного обеспечения фирмы “JEOL”.

### **2.3.10. Адсорбционный метод**

Исследование текстурных характеристик проводили с использованием автоматизированной вакуумной объемной статической установки Sorptomatic-1900. Расчеты эффективной удельной поверхности по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) выполняли в интервале равновесных относительных значений паров азота  $P/P_0 = 0,001-0,15$ , где константа  $C$  уравнения БЭТ имеет положительное значение. При расчете удельной поверхности значение молекулярной площадки азота в заполненном монослое принимали равным  $0,162 \text{ нм}^2$ . Суммарный объем пор образцов рассчитывали по величине адсорбции азота при  $P/P_0 = 0,996$ , принимая, что мольный объем адсорбционного слоя азота равен  $34,68 \text{ см}^3/\text{моль}$ . Для описания микропористой структуры использовали изотермы адсорбции азота (77 К). При расчете характеристик микропор применяли уравнение Дубинина–Радушкевича теории объемного заполнения микропор.

### **2.3.11. Методика фракционирования**

Образцы ячеистого пеноуглерода диспергировали и фракционировали на лабораторных аналитических весах, имеющих размеры:  $<0,5 \text{ мм}$ ;  $0,5 \div 1 \text{ мм}$ ;  $1 \div 2 \text{ мм}$ ;  $2 \div 4 \text{ мм}$ ;  $4 \div 8 \text{ мм}$ ;  $8 \div 12,5 \text{ мм}$ . Сита устанавливали так, чтобы наименьшая фракция располагалась снизу, а наибольшая – сверху. Углеродный материал помещали на сито с наибольшим размером решетки, накрывали крышкой и в

течение нескольких минут механическими движениями просеивали по всей конструкции.

### **2.3.12. Методика определения сорбционной емкости**

В качестве сорбируемого нефтепродукта использовали сырую нефть (транспортируемую по трубопроводам терминала «Транснефть» с тюменских месторождений) с НПЗ АО «Газпромнефть - Омский НПЗ», дизельное топливо класса Евро и бензин А-95 (экспортируемые через АЗС «ЛУКОЙЛ»). На поверхность воды лабораторным путем разливали нефть, с толщиной пленки не более 3 мм. Измеряли массу нефти и сорбента до испытания и после на аналитических лабораторных весах с точностью до 0,0001 г.

Каждую фракцию материала рассыпали на нефтяную пленку. После полного поглощения нефти сорбентом, нефтенасыщенный образец удаляли с поверхности воды механическим путем.

Нефтеемкость сорбента (N) измеряемая в г. нефти/г. сорбента рассчитывали по следующей формуле (5):

$$N = \frac{M_n}{M_c} \quad (5)$$

где  $M_n$  – масса нефтепродукта, нанесенного на водную поверхность, г;  $M_c$  – масса сорбента, использованная для поглощения нефтепродукта.

## **2.4. Модифицирование поверхности ПУ-Я**

### *Газофазное модифицирование*

Газофазное модифицирование поверхности ПУ-Я пиролитическим углеродом осуществляли пропан-бутановой смесью в горизонтальном кварцевом реакторе при соотношении углеводородная смесь/инертный газ 1:1 и температуре 850°C, скорость газового потока составляла 20 мл/мин, продолжительность процесса от 3 до 9 часов.

### *Химическое модифицирование*

Функционализацию поверхности кислородными группировками осуществляли за счет газофазного ( $\text{CO}_2$ ) и жидкофазного ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) окисление ПУ-Я.

Окисление ПУ-Я в токе  $\text{CO}_2$  осуществляли при температуре  $350^\circ\text{C}$  в течении от 1 до 3-х часов.

Жидкофазное окисление ПУ-Я проводили в растворах  $\text{HNO}_3$  (35 и 70%) и  $\text{H}_2\text{O}_2$ (33%) при температурах 22 -  $95^\circ\text{C}$  в течение 1 часа.

#### **2.4.1. Методика количественного определения кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углеродных материалов**

Определение количества функциональных групп на поверхности углеродных материалов производили методом избирательной нейтрализации. Методика основана на взаимодействии карбоксильных, лактонных и гидроксильных (фенольных) групп с основаниями различной силы ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) и разной активности функциональных групп по отношению к реагентам.

#### **2.5. Методика получения ячеистого углерода из технических продуктов нефтепереработки**

В качестве сырья, содержащего мезофазу, использовали среднетемпературный каменноугольный пек. В качестве источника полиароматических углеводородов использовали вторичные продукты нефтепереработки, такие как пиролизные смолы (ПС), каталитический газойль (КГ) и коксохимическое сырьё (КС).

Каменноугольный пек предварительно измельчали до размера фракции 0,1–0,2 мм и смешивали в различных соотношениях с ПС, КГ, КС при температуре от  $70$  до  $100^\circ\text{C}$  до гомогенного состояния.

Полученные продукты помещали в кварцевую капсулу. В высокотемпературную печь, нагретую до температуры 850°C, подавали инертный газ аргон, что предотвращало выгорание углеродного материала. После 20 минут продувки инертным газом, капсулу с жидкими продуктами помещали в печь, где происходило их самопроизвольное вспенивание с образованием углерода ячеистой структуры. Процесс вспенивания считался завершённым после прекращения активного газовыделения.

## 2.6. Описание каталитической установки гидрирования дибутиндиола

Гидрирование 1,4-бутиндиола проводили в присутствии полученных катализаторов на установке высокого давления limbo li (“Büchi” AG, Швейцария) в закрытом реакторе периодического действия (рис.2.5.).

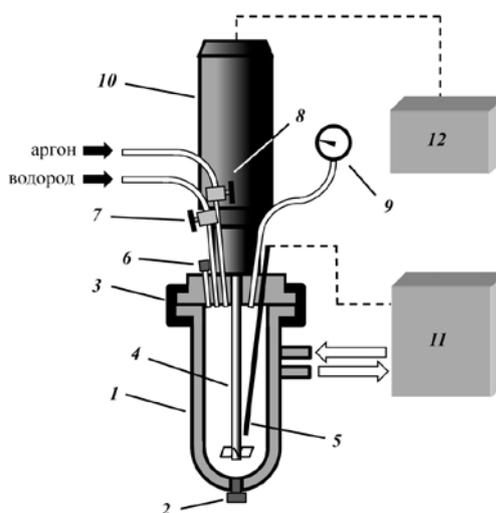


Рисунок 2.5. Реактор периодического действия Miniclave drive (Büchi AG) для определения активности катализаторов в жидкофазных реакциях: 1 – реакционный сосуд; 2 – заглушка в отверстии для слива реакционной массы; 3 – устройство для герметичного закрывания реакционного сосуда; 4 – вал мешалки; 5 – термометр сопротивления Pt100; 6 – предохранительная мембрана; 7, 8 – вентили, 9 – манометр; 10 – верхнеприводная магнитная мешалка Cyclone 075 (Büchi AG); 11 – циркуляционный термостат HE-4 (JULABO GmbH), заполненный теплоносителем Thermal HS (JULABO GmbH); 12 – контроллер cc075 (Büchi AG).

[84]

### **2.6.1. Приготовление палладиевого катализатора из ПГК на основе ПУ-Я**

Для приготовления катализатора 0.5%Pd/ПУ-Я-3 применяли метод гидролитического осаждения полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) палладия с их последующим жидкофазным восстановлением, детально описанный в [85, 86]. В качестве исходного соединения палладия был выбран хлорид палладия (II) (квалификация «ч.», Аурат), который растворяли в концентрированной хлористоводородной кислоте (молярное отношение Pd/HCl=1:2) и разбавляли водой до необходимой концентрации. К полученному водному раствору тетрахлорпалладиевой кислоты  $H_2PdCl_4$  по каплям добавляли щелочной осадитель ( $KHCO_3$ ) до достижения pH раствора в пределах 4,4-4,6 для нейтрализации протонов кислоты и формирования гидролизованных форм комплексов. Затем, образец ПУ-Я-3 помещали в полученный раствор и выдерживали до полного обесцвечивания раствора (~0,5 ч), доводили значение pH до 7,6 и отделяли образец от раствора декантацией. Для восстановления палладия полученный образец заливали водой и постепенно добавляли формиат натрия при pH=11 и температуре 90°C. После восстановления образец 0,5%Pd/ПУ-Я-3 промывали водой до pH=7.

### **2.6.2. Каталитические испытания палладиевых катализаторов в реакции гидрирования бутиндиола**

В реактор на ось мешалки закрепляли образец палладиевого катализатора (0,5%Pd/ПУ-Я-3) массой 0,2138г. Далее в реактор помещали раствор, содержащий 3,18 г 1,4-бутиндиола на 150 мл этилового спирта. Затем реактор продували аргоном и заполняли водородом до давления 5 атм. Гидрирование проводили в течение 240 минут при двух температурах (24 и 50°C), скорость перемешивания реакционно смеси составляла  $1000 \text{ мин}^{-1}$ . Отбор проб осуществляли каждый 30 минут, количественный состав продуктов определяли методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ).

## **Глава 3. Результаты и обсуждения**

### **3.1. Получение пеноуглерода ячеистого строения**

#### **3.1.1. Влияние условий процесса на выход жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси**

Синтез пеноуглерода ячеистого строения является двухстадийным - на первой стадии получают жидкие продукты пиролиза пропан-бутановой смеси, а на второй стадии осуществляется их вспенивание при температуре 850°C.

Процесс пиролиза углеводородных газов наиболее широко используется в двух направлениях: для нанесения пироуглеродной матрицы на углерод/углеродные композиты [87], либо для получения ценного газообразного продукта. Например, пиролиз пропана используется для синтеза пропена [88], который в дальнейшем служит сырьем получения полипропилена [89].

Однако для синтеза ячеистого углерода образование твердых (ТПП) и газообразных продуктов пиролиза углеводородных газов является нежелательным, в то время как целевыми являются жидкие продукты пиролиза (ЖПП). Таким образом, необходима оптимизация первой стадии процесса, с целью получения максимального выхода жидких продуктов. Для этого необходимо установить взаимосвязь между выходом жидких продуктов (ЖПП) и:

- Концентрацией углеводородного газа (50, 70, 100%)
- Скоростью потока газовой смеси (10, 20, 40 мл/мин)
- Составом углеводородного газа (варьировалось соотношение  $C_3:C_4 = 0,8:0,2, 0,2:0,8$  в пропан-бутановой смеси)
- Температурой процесса (750, 850, 950°C)
- Влиянием природы газа-разбавителя (гелий, аргон, азот)

### 3.1.1.1. Влияние концентрации углеводородной смеси на выход ЖП

Одним из основных факторов, влияющих на формирование продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси, является концентрация углеводородного газа.

Были получены зависимости выхода жидких и твердых продуктов пиролиза от времени при концентрациях углеводородной смеси 50, 70 и 100%. Разбавление углеводородного газа осуществлялось гелием. Установлено, что данные зависимости имеют линейный характер для всех исследуемых концентраций (рис.3.1.).

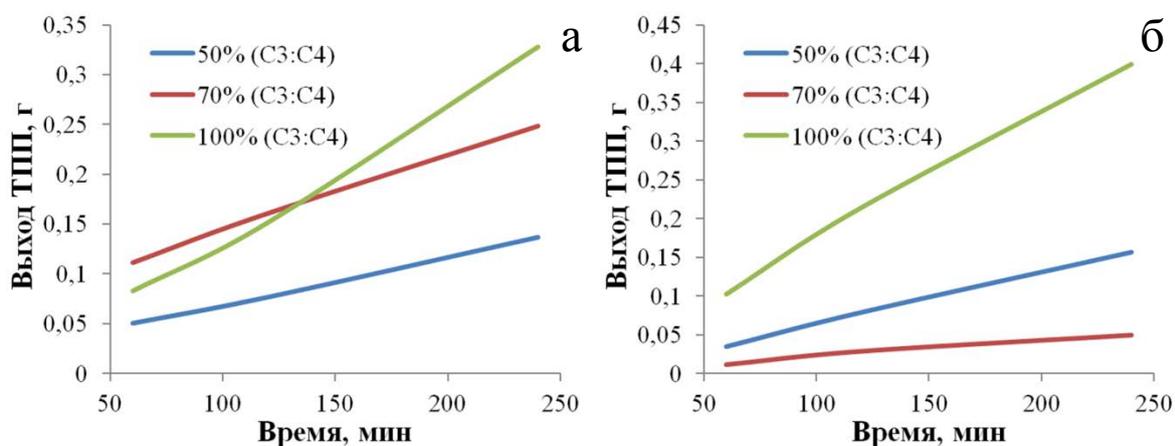


Рисунок 3.1. Изменение выхода жидких (а) и твердых (б) продуктов во времени (скорость газового потока 20 мл/мин,  $T=850^{\circ}\text{C}$ , среда – He)

Максимальный выход ЖПП за 240 минут эксперимента достигается в 100% углеводородной среде и составляет 0,33 г, однако отсутствие газа-разбавителя приводит к линейному росту ТПП до 0,4 г. Увеличение доли сажеобразования в отсутствие газа-разбавителя - известный процесс, используемый в производстве различных видов сажи [90].

### 3.1.1.2. Влияние скорости потока газовой смеси на выход ЖПП

Соотношение выходов жидких и твердых продуктов будет варьироваться при изменении времени пребывания углеводородного сырья области высоких температур. Для оценки полноты переработки сырья принимаются показатели,

характеризующие состав продукта реакции, в частности, степень превращения (конверсия) сырья.

В представленной работе была исследована зависимость выхода жидких продуктов от соотношения углеводород: гелий, при скоростях газового потока 10, 20, 40 мл/мин ( $T=850^{\circ}\text{C}$ , среда – He). Показано, что, независимо от состава газовой смеси, конверсия пропана и бутана составляет более 99 и 91% соответственно (табл. 1). Основную часть газообразных продуктов на выходе из реактора составляет метан и этилен.

Таблица 1.

Влияние скорости газового потока и соотношения УВ/инерт на конверсию пропан-бутановой смеси.

Конц-я УВ, % (об.)	Скорость потока					
	10 мл/мин		20 мл/мин		40 мл/мин	
	X(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ), %	X(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ), %	X(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ), %	X(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ), %	X(C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ), %	X(C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> ), %
50	99,0	91,0	99,5	99,34	99,1	99,9
70	99,0	92,1	99,6	99,9	99,0	99,9
100	99,9	99,9	99,7	99,9	99,8	99,9

Используемый показатель эффективности процесса пиролиза пропан-бутановой смеси – соотношение образующихся жидких продуктов к твердым продуктам (сажа, кокс). Данный показатель отражает степень дегидрогенизации жидкого продукта и характеризует меру коксообразования сырья при пиролизе.

Анализ полученных данных (рис.3.2.) показал, что массовое отношение ЖПП/ТПП зависит от концентрации углеводородной смеси в инертном газе и носит экстремальный характер. Оптимальной является концентрация - 70%, при которой скорость образования ЖПП почти в 5 раз превышает скорость образования ТПП.

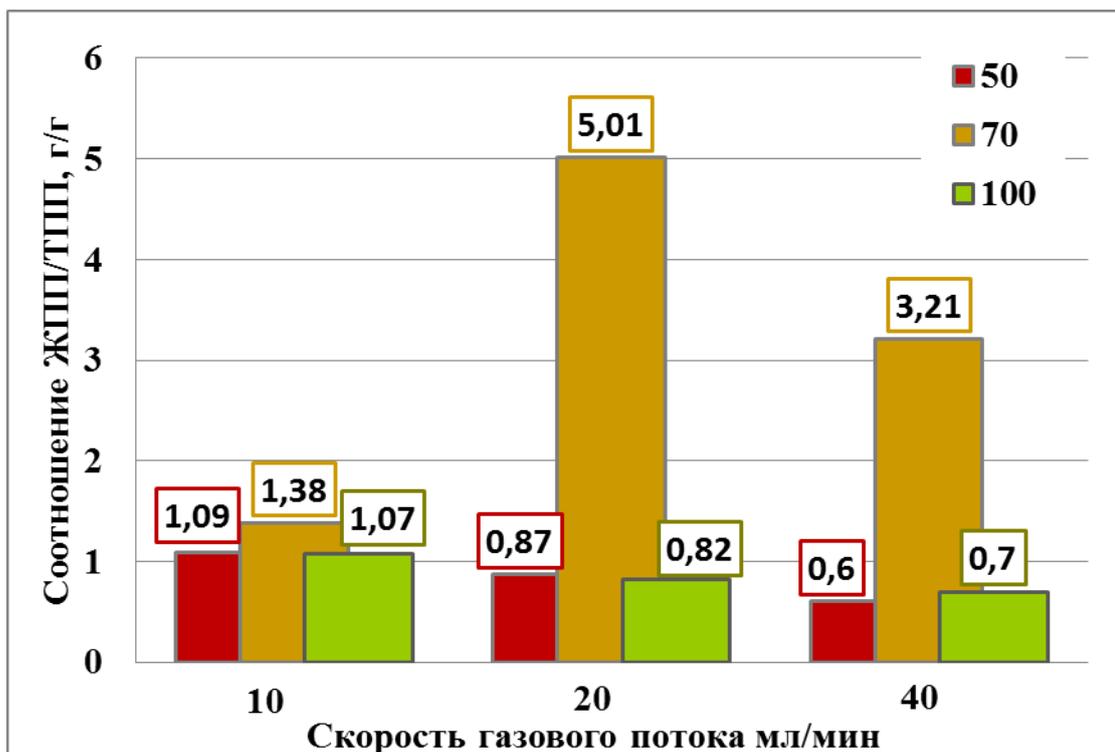


Рисунок 3.2. Влияние скорости газового потока с различным содержанием углеводородного газа на соотношение ЖПП/ТПП ( $T=850^{\circ}\text{C}$ , среда – He)

### 3.1.1.3. Влияние состава газовой смеси на выход ЖПП

Ациклические насыщенные углеводороды (алканы или парафины) представляют собой углеводороды с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , где  $n$  принимает значения от 1 до более высоких чисел.

Пиролиз алканов осуществляется по радикальному механизму, в котором радикалы образуются в результате разрыва связи С–С или С–Н. Простая связь С–С имеет энергию диссоциации 79,3 ккал/моль, в то время как связь С–Н имеет энергию диссоциации 98,7 ккал/моль [91]. Таким образом, вероятность расщепления связи С–С выше, чем связи С–Н. Однако на величину энергии диссоциации связей С–С и С–Н, также влияет количество замещенных атомов: чем больше замещенных атомов углерода, участвующих в связи, тем ниже энергия диссоциации связи.

Для исследования влияния состава углеводородной смеси было проварьировано соотношение пропана к бутану  $C_3:C_4$  - 0,8:0,2, и 0,2:0,8 объемных процента.

В результате было установлено, что при соотношении  $C_3:C_4=0,8:0,2$  выход жидких продуктов на 30% выше, а отношение ЖПП/ТПП в 3,7 раз больше по сравнению со смесью  $C_3:C_4=0,2:0,8$  (рис.3.3.).

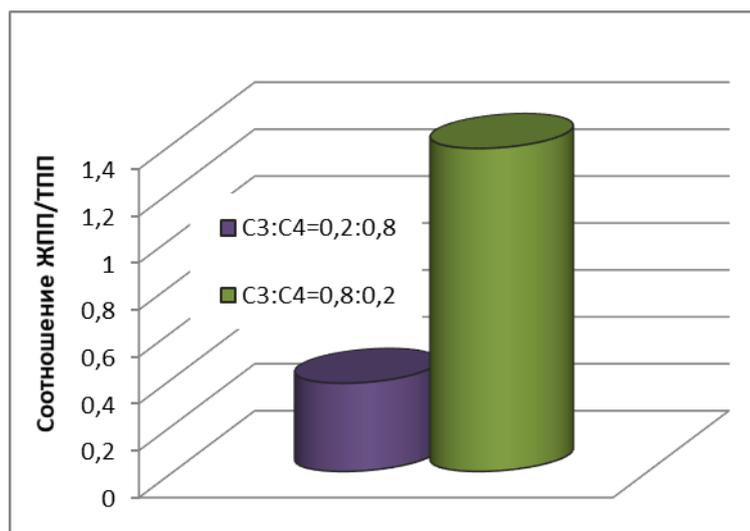


Рисунок 3.3. Влияние состава газовой углеводородной смеси на ЖПП/ТПП ( $T=850^{\circ}C$ , 30% He, 70% УВ, расход- 20 мл/мин)

Полученные данные объясняются различием в относительной скорости термического распада алканов - уменьшением энергии диссоциации  $C-C$  - связей в центре молекулы и увеличением числа  $C-C$  - связей с низкой энергией диссоциации с увеличением молекулярной массы [92]. Если в случае низших метановых углеводородов (этан, пропан) преобладающим является распад по  $C-H$  связи, то, начиная с бутана, распад алканов по связи  $C-C$  становится преобладающим [93].

#### 3.1.1.4. Влияние температуры процесса на выход ЖПП

Повышение температуры процесса с  $750$  до  $950^{\circ}C$ , приводит к увеличению конверсии до 98,8%. При температуре  $750^{\circ}C$  термическое разложение

углеводородов происходит медленно и выход как жидких, так и твердых продуктов незначителен. Однако, при высоких температурах (950°C) скорость образования твердых продуктов преобладает над скоростью образования жидких продуктов пиролиза (рис.3.4.). Это связано с тем, что под действием высокой температуры молекулы углеводородов распадаются на свободные радикалы и атомы водорода. Взаимодействие радикалов друг с другом приводит к образованию новых радикалов и молекул термостойких соединений, которые служат основой будущих сажевых частиц. К ним присоединяются образующиеся в зоне реакции новые углеводородные радикалы; происходит формирование атомов углерода в кристаллические образования, а сажевых кристаллитов – в частицы сажи [90].

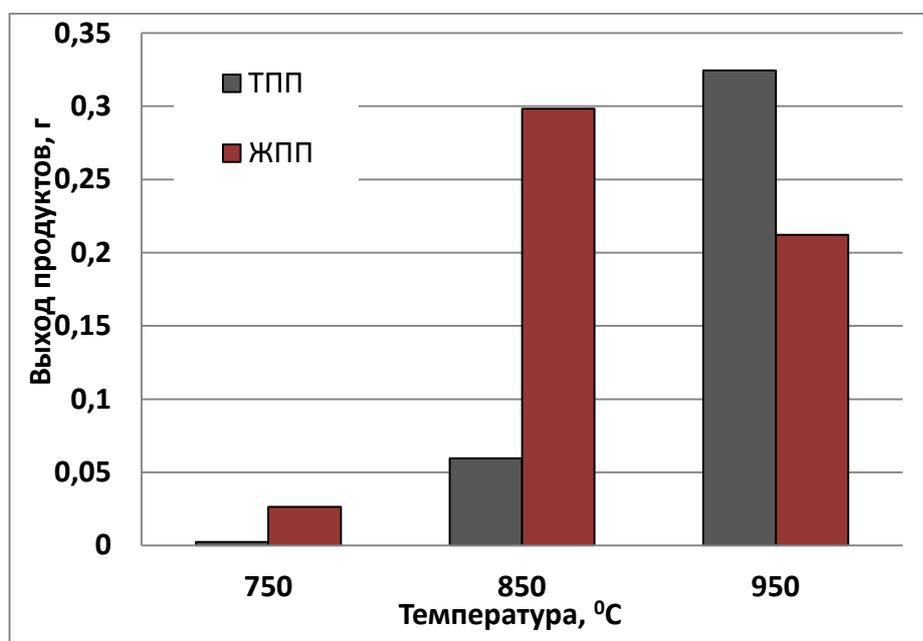


Рисунок 3.4. Влияние температуры процесса на ЖПП/ТПП T=850°C, 70% УВ, расход- 20 мл/мин.

Скорость процесса термического разложения углеводородов зависит от температуры в реакционной зоне. Чем выше температура, тем больше скорость процесса и, следовательно, тем большее количество сажевых частиц будет сформировано в каждый данный момент времени.

Максимальное значение соотношения ЖПП/ТПП наблюдается при температуре 750°C, однако количество жидких продуктов при этом в 15 раз

меньше по сравнению с аналогичным процессом, проведенным при температуре 850°C.

### 3.1.1.5. Влияние газа-разбавителя на выход ЖПП

На формирование продуктов пиролиза углеводорода оказывает влияние не только температура, время и концентрация углеводородного газа, но и среда, в которой происходит процесс [94].

В оптимальных условиях (температура 850°C, состав углеводородной смеси (80%-пропана, 20%-бутана), 30% газа-разбавителя, скорость газового потока 20 мл/мин) были синтезированы образцы жидких продуктов в трех инертных средах. В качестве инертных газов были выбраны азот, аргон и гелий, различающиеся по теплопроводности, молекулярным характеристикам (массе, газокинетическому размеру молекул, средней кинетической энергии) и, следовательно, по частотам соударения их частиц, как между собой, так и с горячей поверхностью [95, 96]. При этом исследование природы газа-разбавителя показало, что массовый выход жидких продуктов при варьировании газа-разбавителя не изменяется (рис.3.5.).

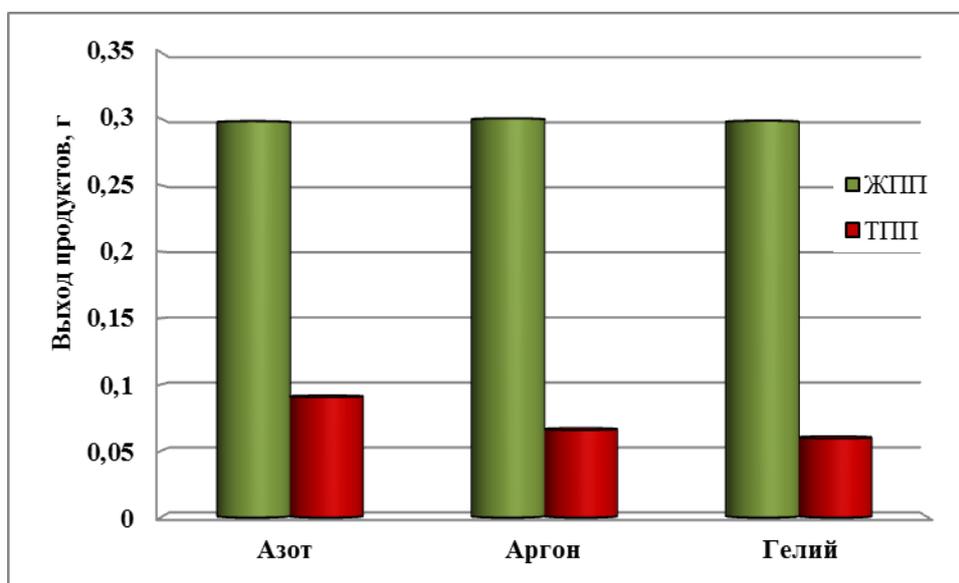


Рисунок 3.5. Влияние природы газа-разбавителя на ЖПП/ТПП T=850°C, 70% УВ, расход- 20 мл/мин.

Таким образом, изучено влияние условий процесса пиролиза углеводородной смеси на выход жидких продуктов, являющихся предшественником ячеистого

углерода. Показано, что оптимальными условиями являются: соотношение газов в пропан-бутановой смеси  $C_3:C_4 = 0,8:0,2$ , при соотношении углеводородного и инертного газов  $0,7:0,3$ , при скорости потока газовой смеси 20-30 мл/мин и температуре процесса  $850^\circ\text{C}$ .

### **3.1.2. Исследование состава жидких продуктов пиролиза**

Процесс термического разложения углеводородов, состоящий из многих элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно, условно можно расчленить на две последовательные реакции. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов, или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины подвергаются реакциям дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиенов) и ароматических углеводородов. В дальнейшем ходе реакции получают все более сложные многоядерные ароматические углеводороды, что в конечном итоге приводит к образованию твердой пленки так называемого, пиролитического углерода. Последний может образоваться и при прямом разложении углеводородов на углерод и водород.

#### **3.1.2.1. Исследование компонентного состава жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси**

Ароматические углеводороды образуются на поздней стадии термического разложения, когда в зоне реакции имеются в достаточной концентрации низшие олефины – этилен и пропилен. В процессе пиролиза наряду с первичными реакциями распада идут и реакции уплотнения, характеризующиеся наличием стадии, при которой обрываются реакции распада и инициируется цепная реакция уплотнения, заключающаяся в последовательном присоединении олефина к

аллильному радикалу с последующей циклизацией и перераспределением водорода. Обрыв цепи уплотнения происходит за счет реакций поликонденсации.

Исследование состава жидких продуктов пиролиза методом хромато-масс-спектрометрии ГХ-МС показало, что жидкие продукты (рис.3.6.) содержат преимущественно полициклические ароматические соединения, которые условно можно разделить по температурам кипения на три диапазона. В первый диапазон с температурой кипения 200-300°C входит нафталин и его гомологи. Во втором диапазоне с температурой кипения 300-400°C идентифицированы трициклическим ароматическим углеводородам (антрацен, фенантрен). И в третьем диапазоне с температурой кипения более 400°C обнаружены четырех- и пятициклические соединения (пирен, бенз(а)пирен и бенз(е)пирен).

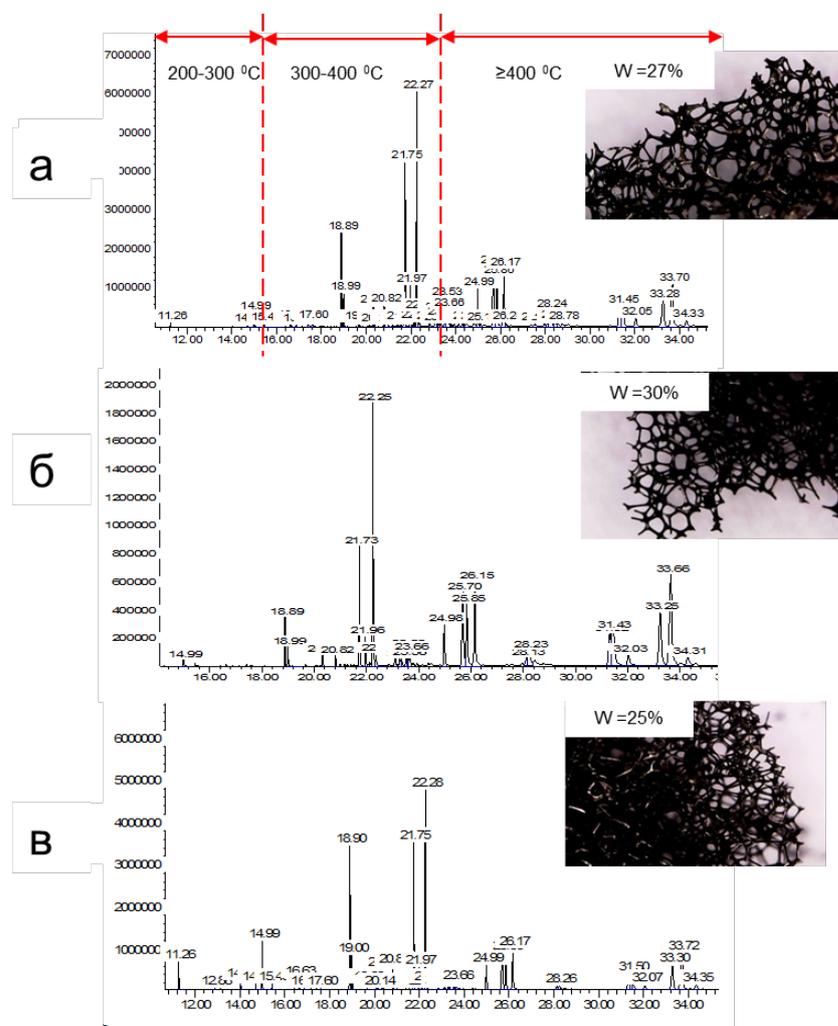


Рисунок 3.6. Типичная хроматограмма жидких продуктов разложения пропан-бутановой смеси (850°C), в инертной среде: а-гелий, б-азот, в-аргон.

Полученные данные об индивидуальном составе продуктов согласуются с известной схемой, описывающей образование полиароматических соединений из углеводородных газов. Согласно существующим концепциям [97, 98], основной путь трансформации (рис. 3.7.) включает образование циклопентадиенильного радикала через пропаргил (красные линии), который далее приводит к циклопентадиену (I), индену (II) и затем нафталину (III), фенантрону (IV), бензо[e]пирену (V), перилену (VI), бензо[g,h,i]перилену (VII) и коронену (VIII), т.е. ароматическим полициклическим соединениям, не имеющим алкильных заместителей. При этом образование фенильного радикала рассматривается как путь получения замещенных ароматических углеводородов, таких как фенилэтилен, этилбензол, фенилацетилен, толуол и другие.

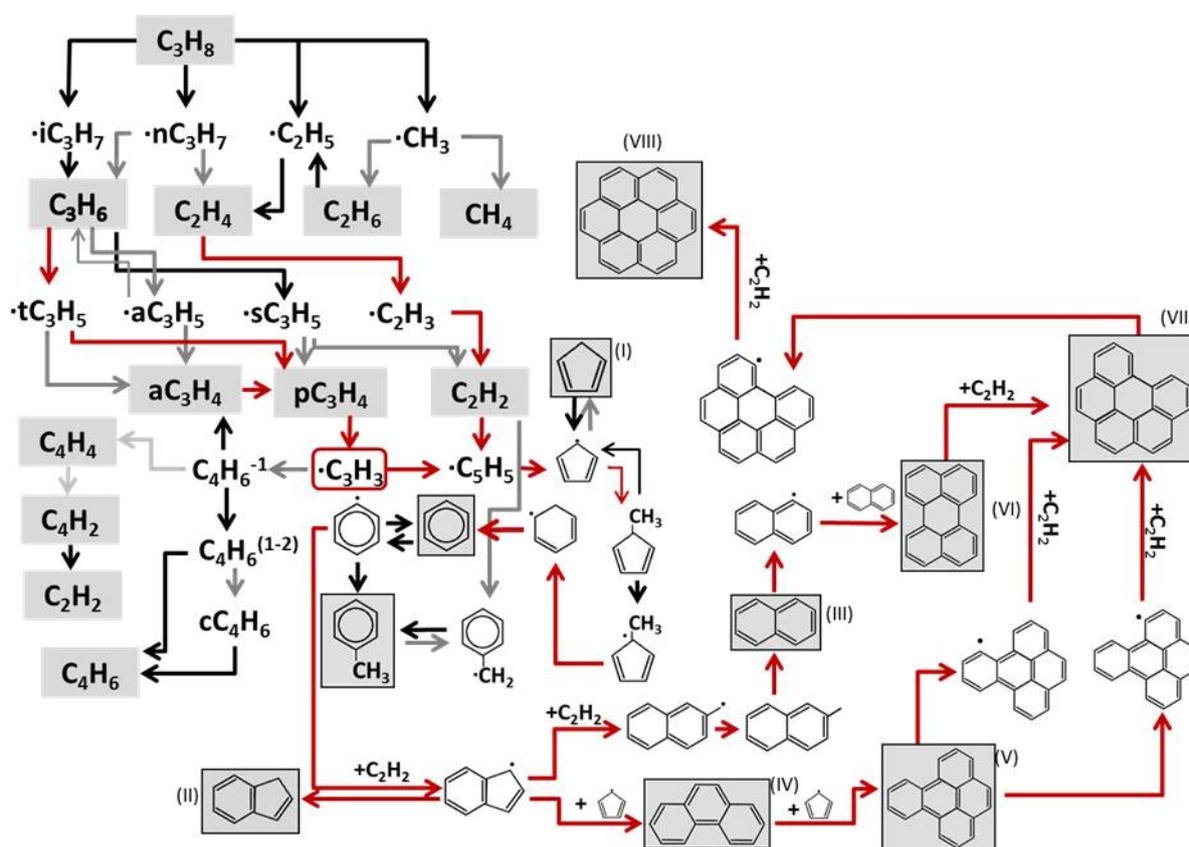


Рисунок 3.7. Схема образования полиароматических углеводородов как предшественников углеродных материалов при разложении пропана [99].

Необходимо отметить, что полученные в трех инертных средах жидкие продукты имеют близкий состав (от 27-37 компонентов), однако соотношение компонентов в зависимости от условий процесса различается, что в свою очередь

оказывает влияние на выход пеноуглерода, который составляет до 30 мас.% – среда азот, до 27 мас.% – среда гелий и до 25 мас.% – среда аргон.

При варьировании вышеописанных условий и исследовании состава полученных жидких продуктов методом хромато-масс-спектрометрии было установлено, что все образцы имеют схожий состав, представляющий собой смесь полициклических ароматических соединений. Для систематизации данных и преобразования их в структурированный формат, пригодный для анализа, было разработано и использовано программное обеспечение (Парсер)<sup>1</sup>.

С помощью регулярных выражений был задан список допустимых символьных последовательностей. Каждая из этих последовательностей переводит автомат из одного состояния в другое, применяя к набору символов определённые механизмы для этой пары состояний.

Предобработанные с помощью Парсер результаты экспериментов были проанализированы: найдены все вхождения соединений в результаты и найдены средние значения наблюдений.

Таким образом были установлены наиболее часто встречающиеся 13 компонентов (нафталин, 1,1'-бифенил, аценафтилен, 9Н-флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, ацепирен, трифенилен, бенз[е]ацефенантрилен, бензопирен, бензо[ghi]перилен), присутствующие во всех хроматограммах и, вероятно, необходимые для получения пеноуглерода ячеистой структуры (рис.3.8.).

---

<sup>1</sup> ОмГТУ на кафедре «Прикладная математика и фундаментальная информатика» на языке программирования Python было разработано программное обеспечение.

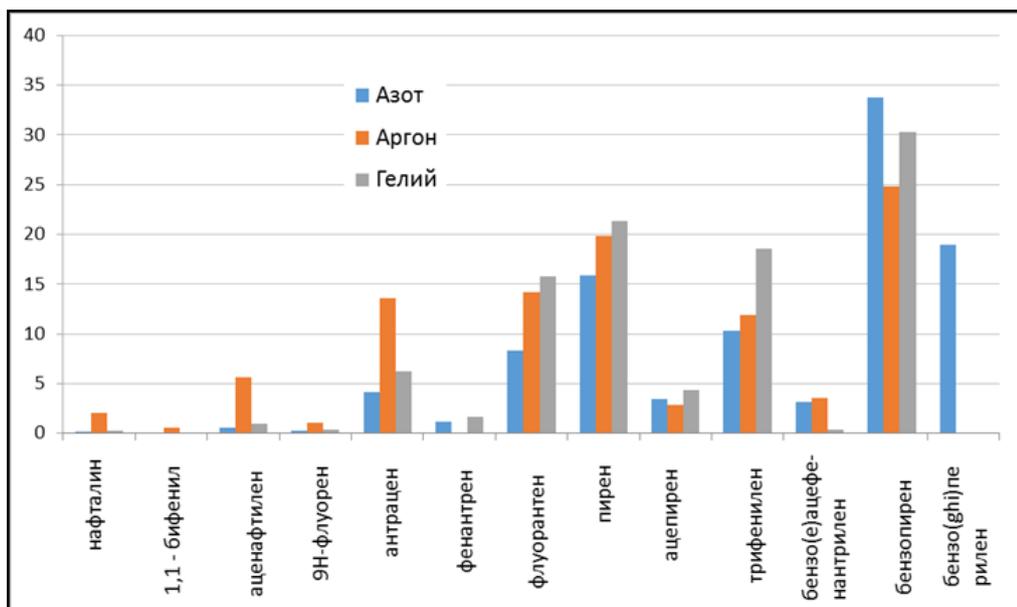


Рисунок 3.8. Процентное соотношение основных соединений в жидких продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси в зависимости от природы инертного газа-разбавителя.

Если проанализировать их примерный состав по трем газовым средам, то можно отметить, что наибольшее количество 4-5 цикловых соединений наблюдается в среде азота, в то время как содержание 2-3 цикловых соединений в среде аргона выше по сравнению с азотом и гелием (рис.3.8.). Так как соотношение тяжелой и легкой фракции напрямую влияет на пенообразование, то увеличение легкой части, может приводить к уменьшению выхода пеноуглерода.

### 3.1.2.2. Исследование группового состава жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси

Принимая во внимание сложный многокомпонентный состав, ЖПП были разделены на отдельные группы с помощью метода SARA.

Метод SARA (метод последовательной экстракции, основанный на разделении насыщенных и ароматических соединений в зависимости от их растворимости в растворителях различной полярности и традиционно использующийся при исследовании поликомпонентных нефтяных фракций) позволил количественно определить массовую долю конденсированных

полиароматических соединений (ПАУ), алкановых (АУ) и циклоалкановых (ЦУ) соединений (таблица 3).

Таблица 3.

Компонентный групповой состав ЖПП

Среда пиролиза	Содержание, % масс.				
	АЦУ		ПАУ	Асфальтогеновые кислоты	Нераст. остаток *
	АУ	ЦУ			
N <sub>2</sub>	9,5	4,1	72,0	0,3	13,5
	Сумма 14,2				
He	23,4	4,5	51,2	2,5	18,5
	Сумма 27,9				
Ar	38,4	10,4	39,3	2,9	9,0
	Сумма 48,8				

\*Сажа, карбены и карбоиды

Установлено, что при варьировании газа-разбавителя соотношение внутри четырех основных групп изменяется, при этом основная доля продуктов (~87%) приходится на полиароматические углеводороды (ПАУ) и алкано-циклоалкановые углеводороды (АЦУ). Так, в рамках АЦУ, характеризующихся наличием неароматической структуры с предельными и непредельными связями, изменяется не только их содержание от 14 до фактически 50%, но и доля более легких АУ по отношению к более тяжелым ЦУ. В присутствии азота образуется максимальное количество ПАУ (72%), что в дальнейшем приводит к более высокому выходу ячеистого пеноуглерода.

Таблица 4.

Изменение соотношения С:Н в жидких продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси полученных в азоте, аргоне и гелии.

Содержание элементов, на мас.%	Среда пиролиза		
	N <sub>2</sub>	He	Ar
ЖПП			
С	95,04±0,10	95,43±0,08	95,87±0,21
Н	3,82±0,15	3,78±0,17	3,81±0,12
С:Н, ат	2,1:1	2,1:1	2,1:1
АЦУ			
С	92,94±0,52	94,05±0,25	93,83±0,35
Н	4,53±0,66	4,85±0,29	4,92±0,11
С:Н, ат	1,7:1	1,6:1	1,6:1
ПАУ			
С	93,81±0,2	92,74±0,82	88,55±0,13
Н	4,44±0,2	3,94±0,17	3,36±0,55
С:Н, ат	1,8:1	2,0:1	2,2:1

Исследование элементного состава жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси (таблица 4) показало, что содержание углерода и водорода составляет ~95,1%, ~3,8% соответственно. Таким образом соотношение С:Н=2,1:1, что соответствует составу 5-6-членных полиароматических углеводородов. Следует отметить, что при большем абсолютном количестве полиароматических углеводородов в среде азота, кроме ароматических структур, есть алкильные заместители, наличие которых приводит к снижению соотношения С:Н и может свидетельствовать о формировании мезофазной составляющей.

Так как целью оптимизации процесса было получить максимальный выход пеноуглерода, то дальнейшее исследование проводилось для жидких продуктов, полученных в среде азота.

### 3.1.2.3. Исследование жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси методом ИК-спектроскопии

Наличие преимущественно ароматических структур в ЖПП подтверждается данными ИК-спектроскопии (рис. 3.9.). Полоса, зарегистрированная в области  $3049\text{ см}^{-1}$ , соответствует колебаниям растяжения связей С–Н в структуре  $–\text{C}=\text{C}–\text{H}$ . Интенсивные полосы, соответствующие внеплоскостным деформационным колебаниям связей С–Н в структуре  $–\text{C}=\text{C}–\text{H}$ , наблюдаются в спектральной области  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ . В области  $1400\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  видны полосы умеренной интенсивности, относящиеся к растягивающим колебаниям связей  $\text{C}=\text{C}$  ароматических колец.

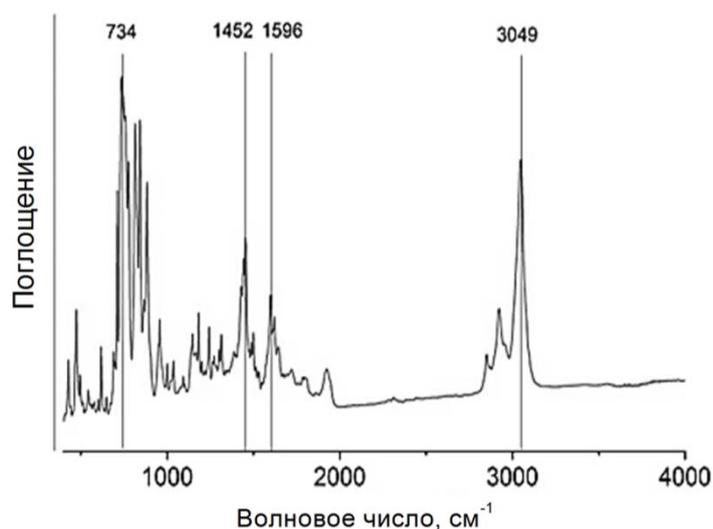


Рисунок 3.9. ИК-спектры жидких продуктов пиролиза, полученных в среде азота.

### 3.1.2.4. Исследование состава жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси методом структурно-группового анализа

Вклад фракции ПАУ в ЖПП был изучен с помощью структурно-группового анализа [100-103]. С этой целью были записаны ПМР спектры жидких продуктов пиролиза и ПАУ (рис. 3.10.) и проанализирован состав протонов различных типов.

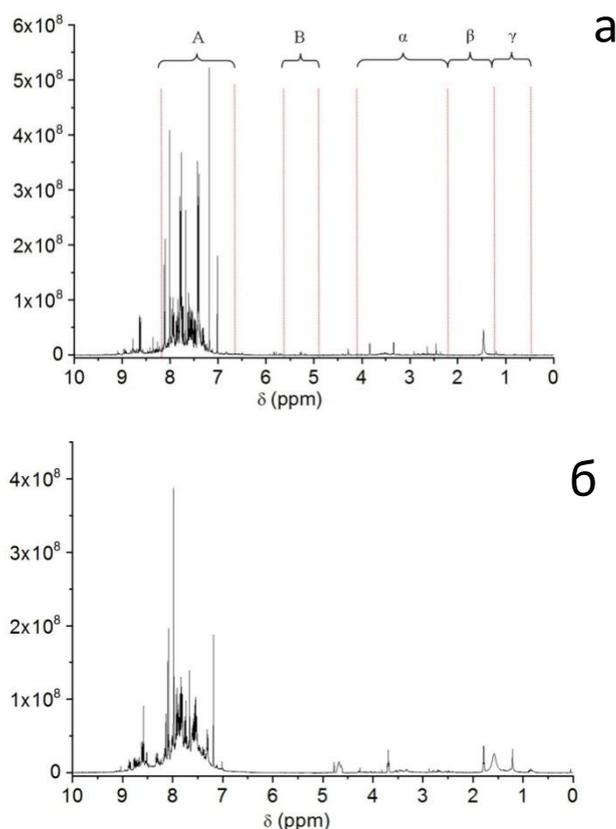


Рисунок 3.10. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (ПМР) ЖПП разложения пропан-бутановой смеси (а) и фракции ПАУ (б).

Спектр ПМР можно разделить на четыре области, обозначенные в соответствии с принятыми подходами [104]. Область А соответствует положениям сигналов от ароматических протонов ( $\text{H}_\text{A}$ ). Область В характеризует сигналы от ненасыщенных связей  $-\text{CH}=\text{}$  ( $\text{H}_\text{B}$ ). Область  $\alpha$  соответствует сигналам от протонов групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , находящихся в  $\alpha$ -положении ароматического кольца ( $\text{H}_\alpha$ ). Область  $\beta$  соответствует сигналам от метиленовых и метиновых групп протонов в алкильных цепях и нафтеновых циклах, расположенных в более

удаленных положениях, чем  $\alpha$ , и метильных протонов в  $\beta$ -положение по отношению к ароматическому кольцу ( $H_\beta$ ), в то время как сигналы в области  $\gamma$  соответствуют сигналам от протонов, которые более удалены от ароматических колец метильных групп ( $H_\gamma$ ).

В таблице 5 приведены результаты количественной обработки спектров протонного магнитного резонанса, соответствующих наиболее характерным сигналам от протонов; обработка проводилась с использованием известных методик [105-106]. Видно, что наиболее интенсивными являются сигналы от протонов в области ароматических связей (А): в ЖПП их доля составляет 79,4 %, в то время как в асфальтовой фракции – 84,7 %. Спектр ПМР данной фракции по сравнению с ЖПП показывает снижение интенсивности сигналов в области протонов метиленовой и метиногрупп в алкильных цепях и нафтеновых циклах в  $\beta$ -положении к ароматическому кольцу ( $H_\beta$ ) в 1,8 раза, а также для метильных групп, более удаленных от ароматического кольца ( $H_\gamma$ ) – уменьшение в 8 раз.

Таблица 5.

Распределение атомов Н в жидких продуктах пиролиза и фракции ПАУ

образец	Н, %(отн)				
	<sup>a</sup> H <sub>A</sub>	<sup>b</sup> H <sub>B</sub>	<sup>c</sup> H <sub><math>\alpha</math></sub>	<sup>d</sup> H <sub><math>\beta</math></sub>	<sup>e</sup> H <sub><math>\gamma</math></sub>
ЖПП	79,4	10,3	6,4	3,1	0,8
ПАУ	84,7	7,6	5,9	1,7	0,1

Используя данные ЯМР-спектроскопии <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, а также результаты элементного анализа и измерения молекулярной массы образцов ЖПП и ПАУ, были рассчитаны средние структурные параметры их молекул, результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6.

Рассчитанные значения структурных параметров молекул в ЖПП и фракции ПАУ.

Параметры	Значение параметров	
	ЖПП	ПАУ
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	241	275
Число атомов в средней молекуле:		
С	18,9	21,3
Н	10,5	10,7
О	0,2	0,6
Н/С	0,6	0,5
Кольцевой состав:		
$K_o$ (общее число колец)	5,3	6,9
$K_a$ (количество аром-х циклов)	4,6	4,8
$K_n$ (количество нафтеновых циклов)	0,7	2,1
Распределение атомов С, %		
$f_a$	92,02	98,76
$f_n$	7,82	1,23
$f_n$	0,16	0,02
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:		
$C_a$ (ароматических)	18,73	19,56
$C_n$ (нафтеновых)	2,23	1,66
$C_n$ (парафиновых)	0,05	0,03
$C_\alpha$	1,18	1,05
$C_\gamma$	0	0,03

Таким образом, на основании вышеизложенных данных можно сделать вывод, что усредненная молекула является моноблочной полиароматической

структурой, в которой содержится 21 атом углерода, большая часть атомов углерода представлена ароматическими кольцевыми фрагментами ( $f_a = 92,02$  и  $f_n = 7,82$ ). Количество ароматических колец в средней молекуле около 5 ( $K_a = 4,8$ ), насыщенных  $\sim 2$  ( $K_n = 2,1$ ).

Алкильные структуры фактически отсутствуют ( $C_n$  и  $C_y = 0,03$ , т.е. в среднем по 3 метильной группы на 100 молекул).

Таким образом, были исследованы жидкие продукты, полученные при разложении пропан-бутановой смеси, которые являются предшественником углеродного материала с ячеистой структурой. Для выявления многокомпонентного углеводородного состава жидких продуктов пиролиза, который характеризуется высокой средней молекулярной массой и широким диапазоном температур кипения, был использован комплексный подход. Сочетание методов разделения, элементного и структурно-группового анализа, а также хромато-масс-спектрометрии позволило продемонстрировать, что часть компонентов представлена алкан-циклоалкановыми структурами (14 мас.%), которые растворимы в легких алканах, а основное количество (72 мас.%) составляют полиароматические соединения, которые нерастворимы в алканах, но растворимы в хлороформе. Усредненная молекула последних содержит около двадцати атомов углерода, которые образуют многоядерную (семь циклов) структуру с пятью ароматическими кольцами.

Предположительно, указанный состав обеспечивает присутствие компонентов, ответственных за образование, как газообразных продуктов, так и углеродного каркаса при высокотемпературном ( $850^\circ\text{C}$ ) вспенивании.

### **3.1.3. Формирование и трансформация мезофазы**

Полученное соотношение компонентов может быть связано со способом синтеза ЖПП и обусловлено различным временем пребывания исходных продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси в низкотемпературной зоне реактора ( $400^\circ\text{C}$ ). При данных условиях вторичная термополиконденсация

исходных структур протекает с образованием мезофазы, содержащей соединения с высокой степенью ароматичности.

Для изучения и последующего вспенивания использовались ЖПП после их накопления в низкотемпературной зоне (200-400°C) реактора в течение шести часов (т.е. первый анализ выполнялся по истечению шести часов после начала пиролиза пропан-бутановой смеси). Полученные результаты исследования, показали, что в данном температурном диапазоне, который соответствует условиям образования мезофазы (360-400°C), приведённым в [107, 108], происходит не только накопление жидких продуктов пиролиза, но и их дальнейшая трансформация. Так, измерение массы ЖПП в ловушке и исследование состава (через каждый час эксперимента) по мере их накопления показало (рис. 3.11.), что при практически линейном росте ЖПП, состав углеводородов существенно изменяется. Если после часа эксперимента вклад соединений с температурами кипения ниже 400°C (200-300°C - нафталин и его гомологи; 300–400°C - антрацен, фенантрен и их гомологи) составлял 70%, то после 5 часов выдержки он уменьшался до 17 %, и основная доля приходилась на соединения с температурами кипения выше 400°C, содержащие 4-6 ароматических цикла. При более длительном проведении процесса существенных изменений состава не наблюдалось, т.е. влияние поступающих «легкокипящих» соединений было незначительным, и происходила их быстрая трансформация в высоко конденсированные формы молекул. Химический состав соединений в ЖПП, принадлежащих к различным фракциям, после 1 и 6 часов выдержки приведен на рис.3.12., который подтверждает существенное увеличение относительной доли высококипящих соединений, таких как, ацепирен (9), бенз[а]антрацен (10), трифенилен (11), 3,4-дигидроциклопента(cd)пирен, (12), бензо[а]пирен (13), бензо[е]пирен (14), бенз[е]ацефенантрилен (15), перилен (16), дибензо[def,mno]хризен (17) и бензо[ghi]перилен (18) при увеличении времени взаимодействия компонентов в низкотемпературной зоне реактора.

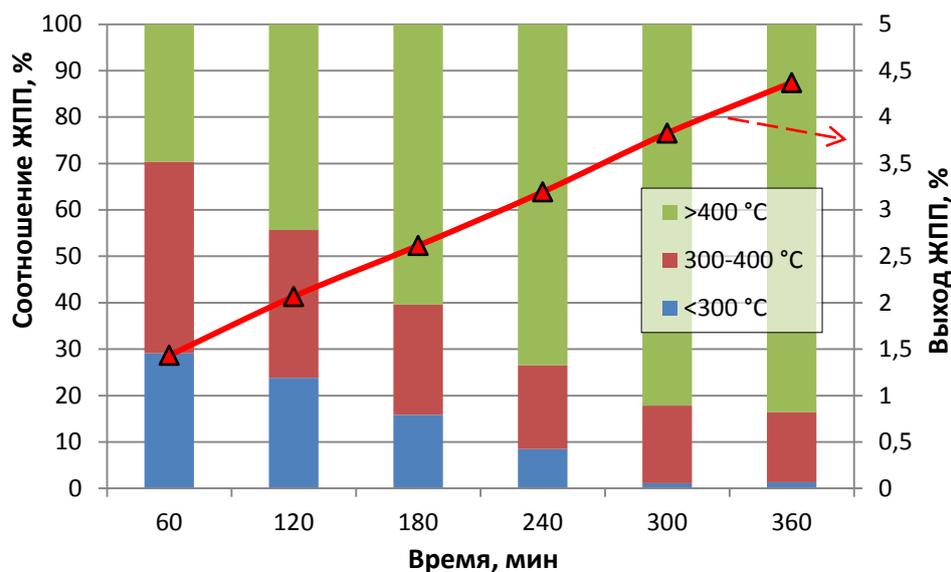


Рисунок 3.11. Изменение выхода и состава компонентов ЖПП (по трем диапазонам температур кипения: 200–300°C, 300–400°C, выше 400°C) во времени.

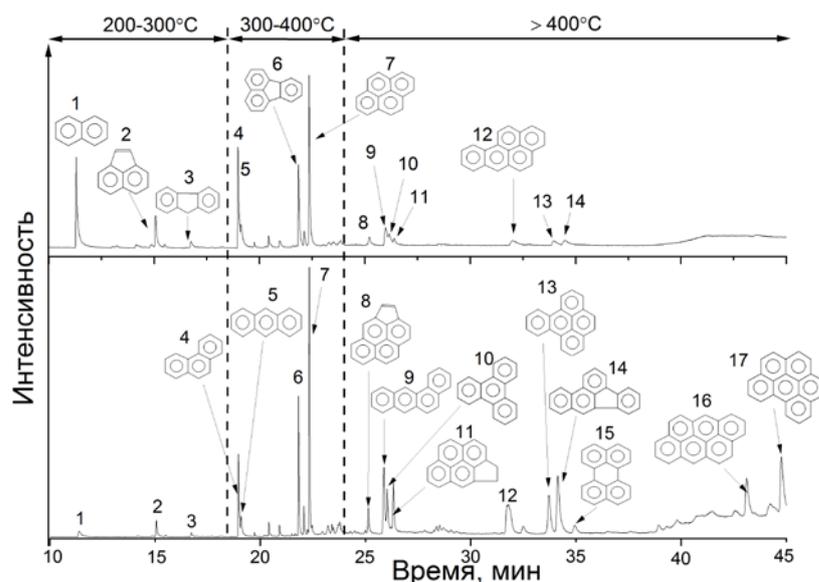


Рисунок 3.12. Суммарные ионные хроматограммы жидких продуктов пиролиза, образующейся в результате разложения пропан-бутановой смеси: (а) через 1 час, (б) через 6 часов.

Количественный элементный анализ образцов ЖПП, отобранных по мере увеличения времени выдержки, показал, что содержание углерода варьируется в диапазоне 93,4-95,2 мас.% при содержании водорода 3,8-3,9 мас.%, а атомное отношение С:Н растет от 2,02 до 2,12 (таблица 7), что хорошо согласуется с химическим составом высококонденсированных ароматических соединений, установленным методом ХМС.

Изменение соотношения С:Н в ЖПП пропан-бутановой смеси.

Время мин	выдержки,	С [%]	Н [%]	С:Н
60		93,4 ± 0,3	3,8 ± 0,1	2,02
120		94,9 ± 0,1	3,9 ± 0,1	2,05
180		94,8 ± 0,3	3,8 ± 0,1	2,11
240		95,2 ± 0,4	3,8 ± 0,1	2,12
300		95,1 ± 0,4	3,8 ± 0,1	2,08
360		95,0 ± 0,2	3,8 ± 0,1	2,08

Таким образом, все вышеприведенные экспериментальные данные подтверждают накопление в жидкой фазе полициклических ароматических углеводородов. Причем, показано, что длительная термообработка способствует более полному отщеплению боковых углеводородных цепочек и повышению доли ароматичности.

Из литературы известно, что ароматические фрагменты в таких структурах ориентируются в параллельных плоскостях, что обеспечивает взаимный контакт для наибольшего числа атомов и приводит к уменьшению общей энергии системы [109, 110], а между собой полиароматические фрагменты, связываются метиленовыми мостиками или короткой полиметиленовой цепью, подобно представленной на рис. 3.13.

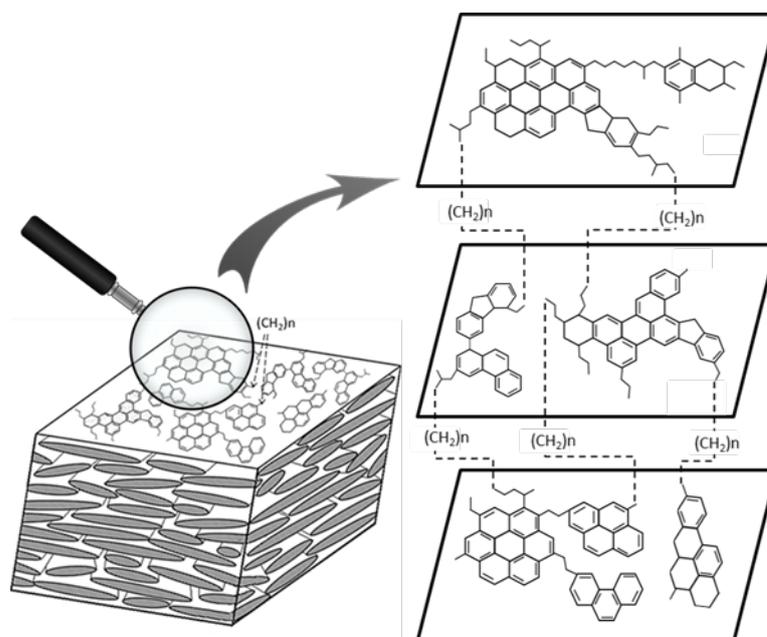


Рисунок 3.13. Схематическая модель ЖПП асфальтенового типа.

При последующем нагревании, при высокой температуре происходит деструкция метиленовых мостиков с отрывом от крупных полиароматических молекул их низкомолекулярных фрагментов, которые далее образуют молекулы легких летучих при данной температуре углеводородов (нафталин, антрацен и их гомологи), работающих как пенообразователи, а оставшиеся полиароматические слои, потерявшие связь друг с другом, становятся мобильными и образуют вязкопластичную систему (мезофазную матрицу). Пузырьки углеводородных газов, выделяющихся в объеме мезофазной матрицы, коалесцируют, а их перемещение из объема пластичной системы к её внешней поверхности сопровождается интенсивным перемешиванием, при котором мезофазная матрица подвергается растяжению, деформируется, и составляющие ее слоистые структуры ориентируются в направлении действия растягивающих напряжений (вдоль стенок). Наиболее сильно слои мезофазы деформируются в тех местах, которые стали стенками ячеек пены, и в меньшей степени — в местах соединения нескольких стенок (рис. 3.14.).

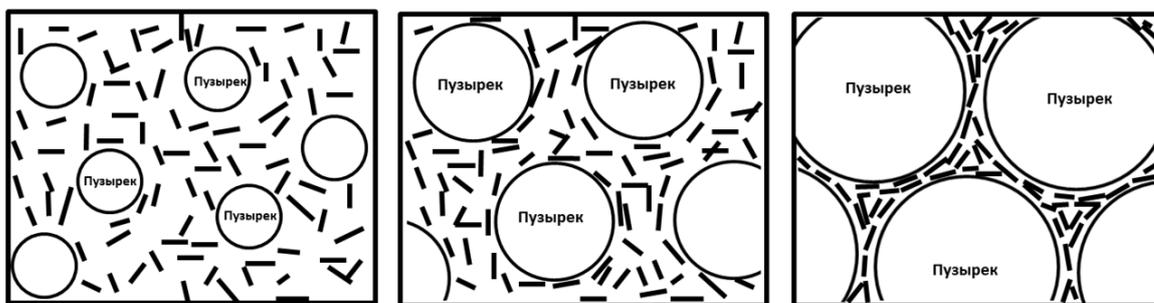


Рисунок 3.14. Схема формирования пены при образовании и росте пузырьков газа в объеме мезофазы.

Продолжающийся рост газовых пузырьков приводит к их соприкосновению, и при соприкосновении трех пузырьков образуется структура Плато-Гиббса, имеющая в разрезе форму треугольника с вогнутыми внутрь сторонами (треугольник Плато), что характеризует достижение пеной устойчивой полиэдрической структуры (рис. 3.15.) [111]. Процесс вспенивания, осуществляющийся при 850°C, сопровождается карбонизацией и «затвердением» пены, приводящих к формированию закрытоячеистого пеноуглерода (ПУ-Я(З)).

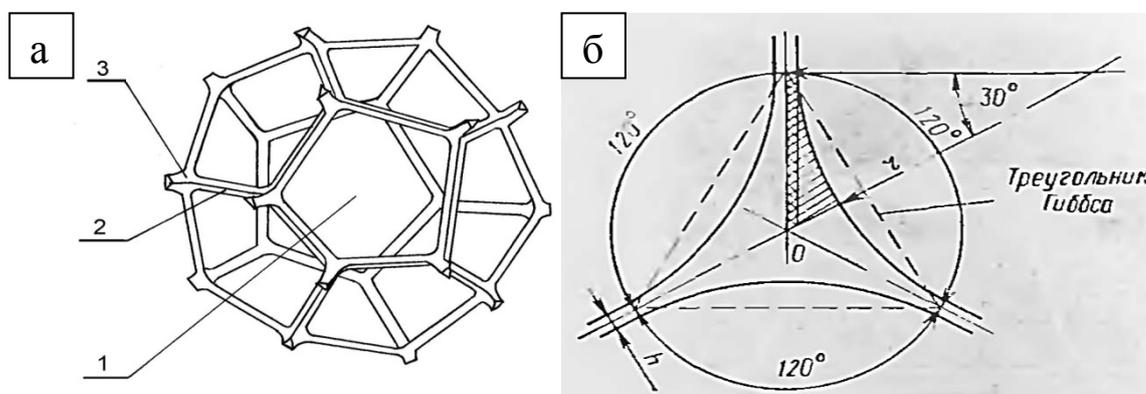


Рисунок 3.15. Схематическое изображение: полиэдрической пены (а) треугольника Плато (б) [111]

## 3.2. Строение ячеистого пеноуглерода

### 3.2.1. Исследование ячеистого пеноуглерода методами СЭМ и ПЭМ

Согласно результатам полученным методом СЭМ (рис. 3.16.) данная структура характеризуется толщиной углеродных каналов 60-150 мкм, которые

соединяются в узлах, расстояние между которыми составляет 75-600 мкм. Толщина углеродной пленки, закрывающей ячейки, составляет 70-80 нм (рис. 3.16.в). Исходя из толщины графенового слоя 0,54 нм и межплоскостного расстояния, можно предположить, что такая углеродная пленка может содержать до 90 углеродных слоев.

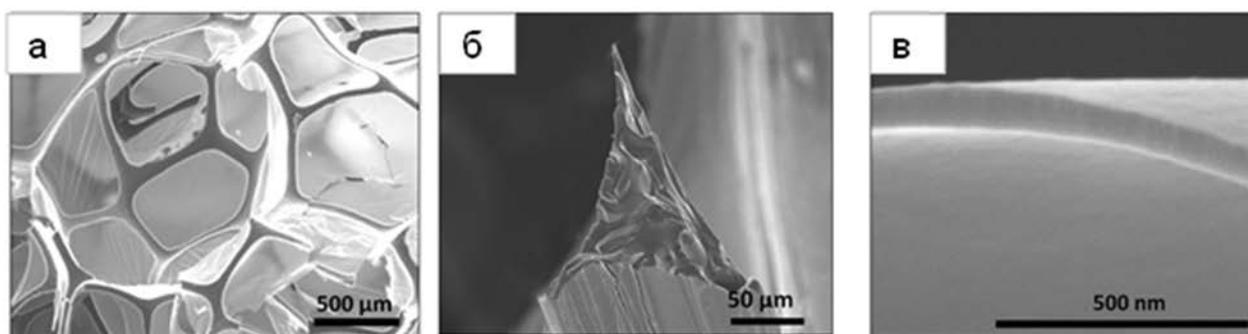


Рисунок 3.16. СЭМ-изображения ПУ закрытоячеистой структуры (а) с сформированным треугольником Плато (б) углеродной пленки (в).

Исследование углеродного материала, составляющего полиэдрический каркас, методом ПЭМ показало (рис. 3.17. а, б), что взаимная ориентация графеновых слоёв характеризуется типичной для аморфного углерода картиной. Компьютерное преобразование ЭМ изображения в двоичное (binary images), т.е. в чёрно-белое изображение без градации по степеням серого (рис. 3.17. в), позволило выделить (подчеркнуть) отдельные детали структуры графеновых слоёв на субнаноуровне. Длина слоёв составляет 1-2 нм, они сильно искривлены и случайным образом ориентированы. Расстояние между ними лежит в интервале значений 0,5–1,1 нм с максимумом распределения при 0,70 нм. Вычисление данных величин проводили из анализа графиков профилей радиальной интенсивности контраста, полученных после обработки снимков FFT изображения графеновых слоев (рис. 3.17. г).

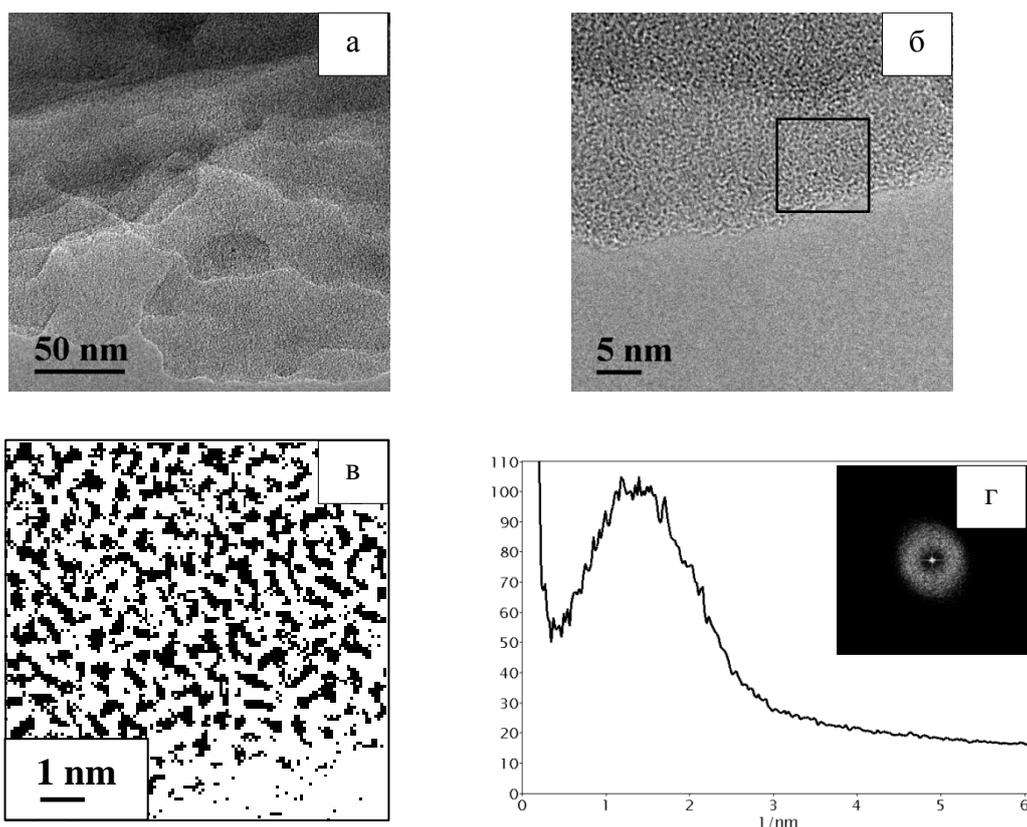


Рисунок 3.17. ЭМ изображения структуры полиэдрического каркаса ячеистого углерода (а, б).

ЭМ изображение, представленное в двоичном виде (в) области, выделенная квадратом.

Графики профиля радиальной интенсивности контраста (г), полученные после обработки снимка FFT, приведенного на врезке (по оси x размерность соответствует обратной величине расстояния между графеновыми слоями 1/нм, по оси y – относительная интенсивность).

Наличие искривлений графеновых слоев напрямую связано с зарождением и ростом газовых пузырьков в мезофазе. Они провоцируют обширную деформацию по всей массе, что в результате двухосного растяжения приводит к пластинообразной ориентации мезофазных слоев [112]. При этом на отдельных участках происходят слоистые дисклинация, в которых наблюдаются изгиб, скручивание, а также сращивание в пределах, как одного, так и нескольких слоев.

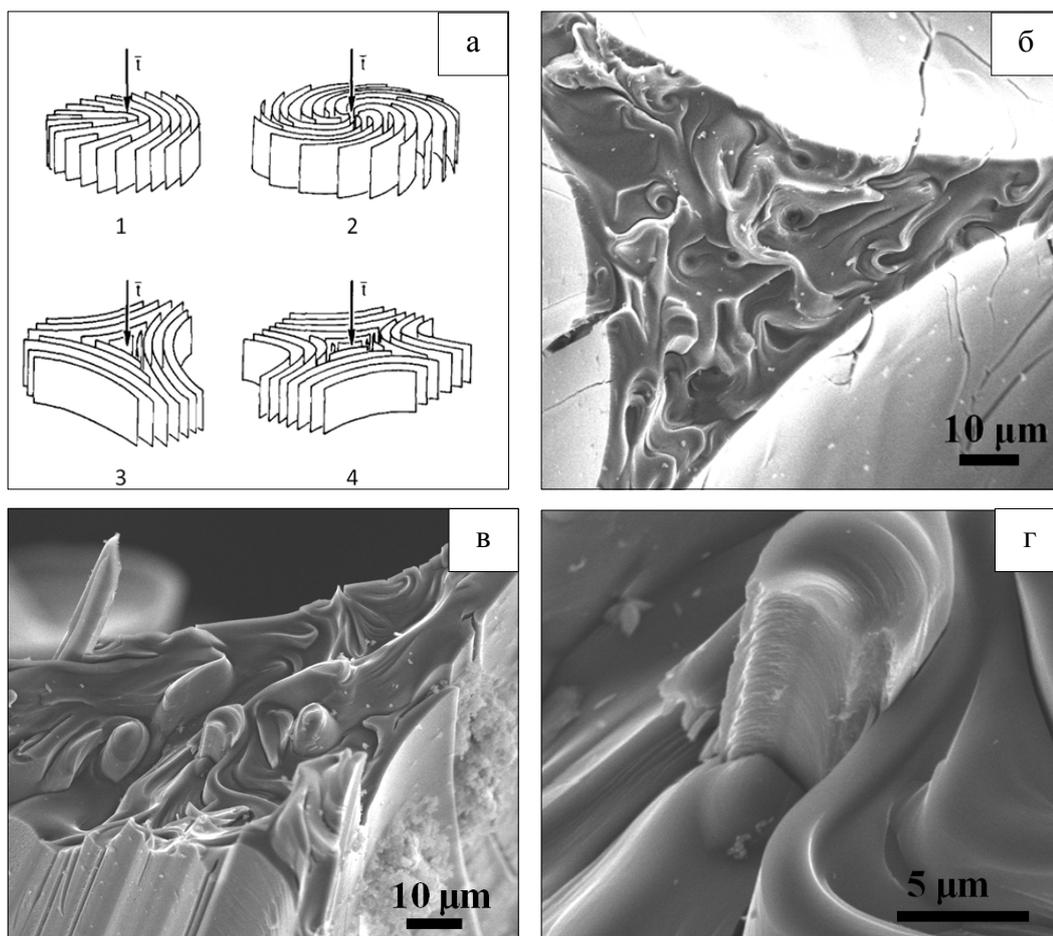


Рисунок 3.18. а- клиновые дисклинации, обнаруженные в мезофазе, коксе и графите [111]: положительный клин вращения  $+\pi$  и  $+2\pi$  (1, 2), отрицательный клин вращения  $-\pi$  и  $-2\pi$  (3, 4),  $+2\pi$ , б-г - СЭМ клиновые дисклинации ячеистого пеноуглерода

Анализ данных СЭМ позволил установить, что для внутреннего составляющего канала Гибса (каркаса) наиболее характерны клиновидные дисклинации в четырех вариациях (рис.3.18. а), при этом наиболее часто встречается первый и второй тип, относящиеся к положительным дискликациям.

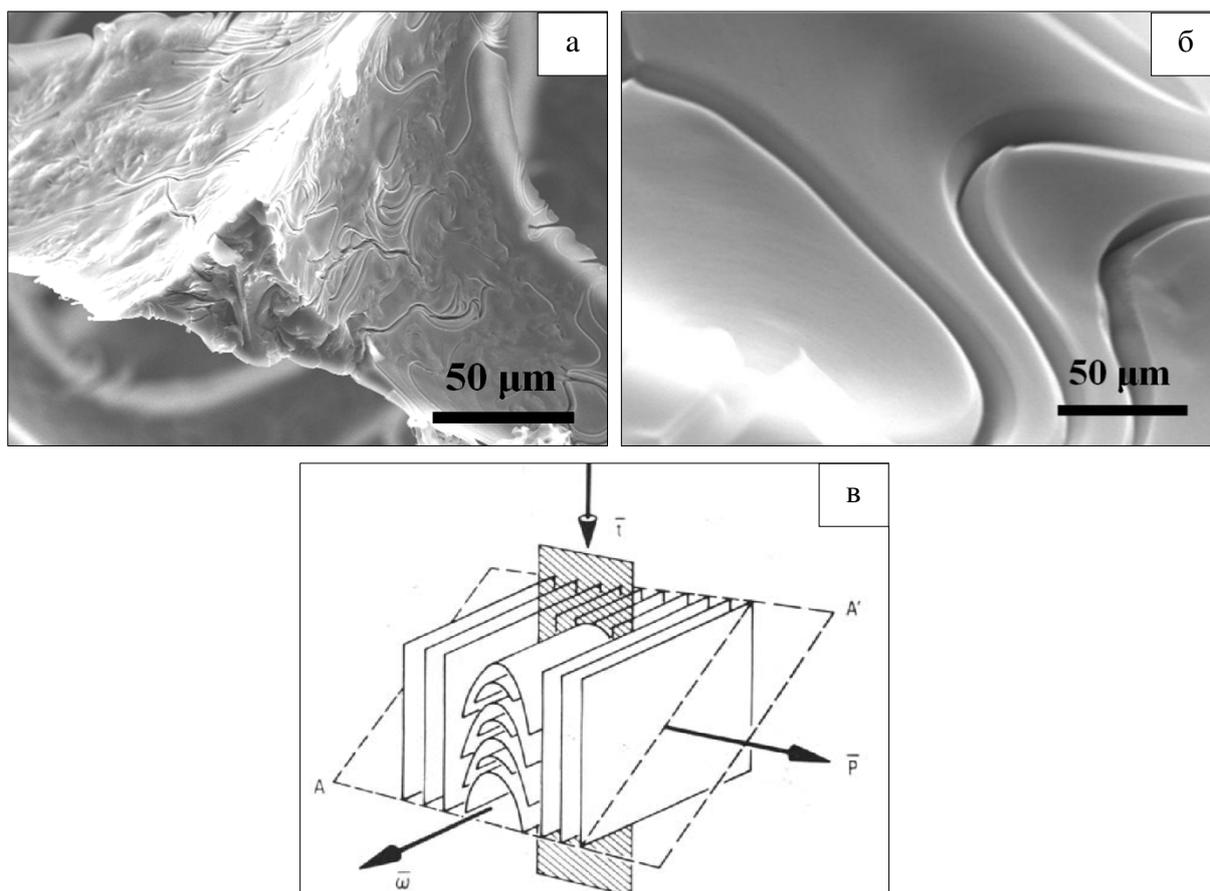


Рисунок 3.19. а и б - СЭМ twist дисклинации ячеистого пеноуглерода, в – схема twist дисклинации [113].

Внешней грани канала (углеродного каркаса) наиболее присущи дискликации изгиба [113], в результате которых происходит загиб мезофазного слоя, что приводит к формированию углублений и расщелин на поверхности. Этот тип дисклинации легко различим на микрофотографиях, полученных с помощью электронной микроскопии (рис.3.19).

Однако, анализ ЭМ-изображений (рис. 3.20.) позволил выявить области с выраженными признаками упорядоченности графеновых слоев. Измеренные на различных участках межплоскостные расстояния для таких областей находятся в диапазоне 0,4 нм – 0,9 нм. Разница в межплоскостных расстояниях, по-видимому, связана с различным натяжением углеродной пленки в средней части и на периферии ячейки.

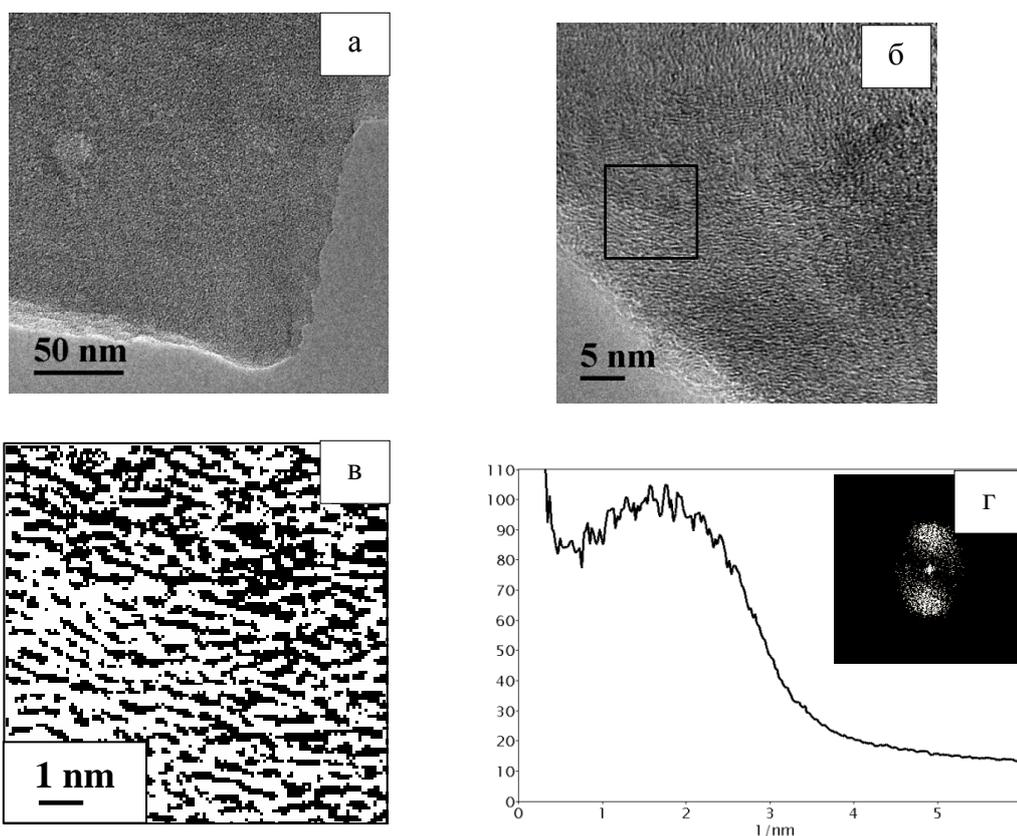


Рисунок 3.20. ЭМ изображения структуры плёнки ячеистого углерода (а, б). ЭМ изображение, представленное в двоичном виде (в) области, выделенная квадратом. Графики профиля радиальной интенсивности контраста (г), полученные после обработки снимка FFT, приведенного на врезке (по оси x размерность соответствует обратной величине расстояния между графеновыми слоями 1/нм, по оси y – относительная интенсивность).

### 3.2.2. Структурные характеристики углеродной пены

Рентгенофазовый анализ показал, что дифракционная картина для ПУ-Я(3) является типичной для углеродных материалов с невысокой степенью упорядоченности (рис. 3.21. а). Рентгеновские линии от базовых плоскостей графита (002) и (004) не симметричны, на каждой из них наблюдается «наплыв» со стороны меньших углов. Это указывает на наличие в материале менее плотных углеродных фаз. Рефлексы (002) ( $2\theta \approx 26,5^\circ$ ), (004) ( $2\theta \approx 54,7^\circ$ ) – отражение от полиареновых слоев, при этом рефлекса (006) ( $2\theta \approx 87,1^\circ$ ) обнаружено не было, а (004) имеет низкую интенсивность, что свидетельствует об отсутствии дальнего порядка.

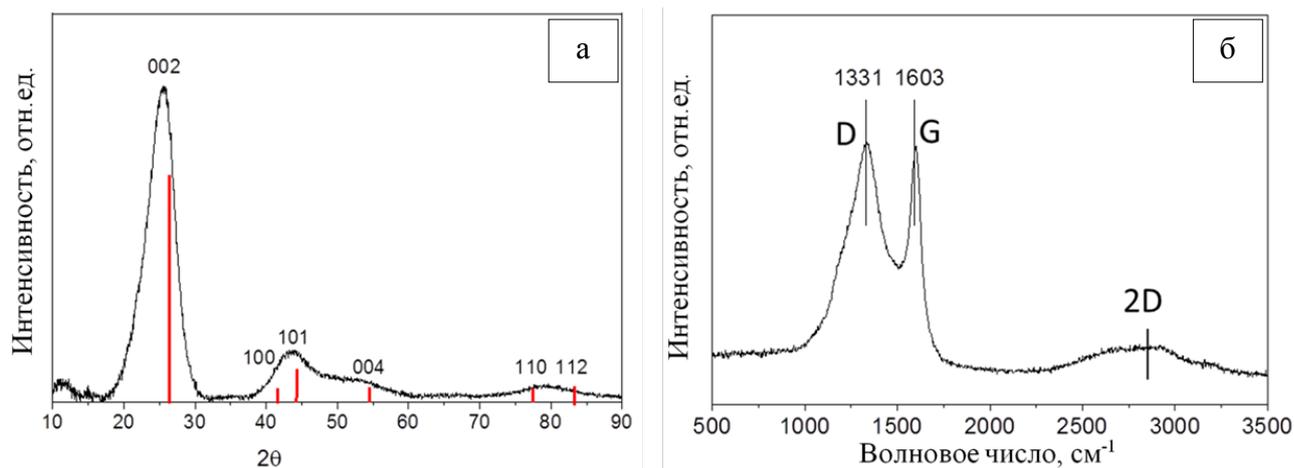


Рисунок 3.21. Структурная характеристика ПУ-Я. (а) Рентгенофазовый анализ; красные линии указывают на гексагональную модификацию графита (01-075-1621 PDF-2), (б) спектры комбинационного рассеяния света ПУ-Я.

Отмечается присутствие вторых по интенсивности рефлексов (101) ( $2\theta \approx 44,6^\circ$ ) и (100) ( $2\theta \approx 42,4^\circ$ ), определяющих продольный размер структурных элементов. Гало, наблюдаемое в области от  $75$  до  $85^\circ$ , связано со слиянием двух рефлексов - (110) ( $2\theta \approx 77,2^\circ$ ) и (112) ( $2\theta \approx 83,1^\circ$ ), отвечающих за дифракцию от отдельных беспорядочно ориентированных слоев. Межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ) составляет  $0,365$  нм, продольный размер структурных элементов ( $L_a$ ), рассчитанный по уширению линии (105), равен  $6,1$  нм, а толщина пакета полиареновых слоев ( $L_c$ ), рассчитанная по уширению основной линии (002), составляет  $1,9$  нм (таблица 8).

Присутствие неупорядоченных аморфных структур подтверждается данными Рамановской спектроскопии (рис. 3.21.б). В спектре первого порядка ( $1000\text{--}2000$   $\text{cm}^{-1}$ ) наблюдается две характерные полосы G и D. Первая из них, при  $1603$   $\text{cm}^{-1}$ , определяется колебаниями атомов углерода в плоскости «графеновых» слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации, а вторая, при  $1331$   $\text{cm}^{-1}$  - полоса комбинационного рассеяния, которая индуцируется неупорядоченными атомами углерода и характеризует атомы углерода в состоянии как  $sp^2$ , так и  $sp^3$  гибридизации, локализуемых в области дефектов и периферии «графеновых» слоев. Уширенный пик D и соотношение

интенсивностей  $I_D/I_G$ , равное 1,0 (таблица 8), свидетельствуют о довольно высокой степени неупорядоченности в структуре  $sp^2$  гибридизованного углерода. Широкая низкоинтенсивная двумерная линия в области спектра  $2720 \text{ см}^{-1}$  указывает на практически полное отсутствие дальнего порядка в структуре образца при формировании пакетов графеновых слоев.

Таблица 8.

Структурные характеристики углеродной пены (по данным рентгеноструктурного анализа и Рамановской спектроскопии)

	ПУ
РФА	
$d_{002}$ , нм	0,365
$L_c$ , нм	1,9
$L_{10}$ , нм	6,1
КРС	
D-полоса	28,027
G-полоса	28,069
$I_D/I_G$	1,00
Истинная плотность ( $\rho_{He}$ ), г/см <sup>3</sup>	1,87

Для формирования открытоячеистой структуры пеноуглерода (ПУ-Я) и оценки суммарного массового вклада углеродных пленок была проведена окислительная обработка при повышенной температуре ( $850^\circ\text{C}$ ). При этом изменение продолжительности окислительной обработки позволяет варьировать морфологию материала, толщину каналов Плато углеродной пены. Обработка в течение 5 мин приводит к заметному разрушению углеродной пленки (рис. 3.22.), однако необходимо увеличение времени до 10 мин для удаления всех углеродных пленок между каналами и получения полиэдрической углеродной пены открытоячеистого типа. Потеря массы материала при полном удалении углеродных пленок не превышает 0,4 мас.%, что свидетельствует о малом вкладе

углеродных пленок в массу пеноуглерода. Более длительная окислительная обработка (в течение 15 мин) приводит к дальнейшему выгоранию материала (дополнительная потеря массы 0,8 мас.%): при сохранении расстояния между узлами, углеродные каналы становятся тоньше и на отдельных участках их толщина составляет 5 мкм.

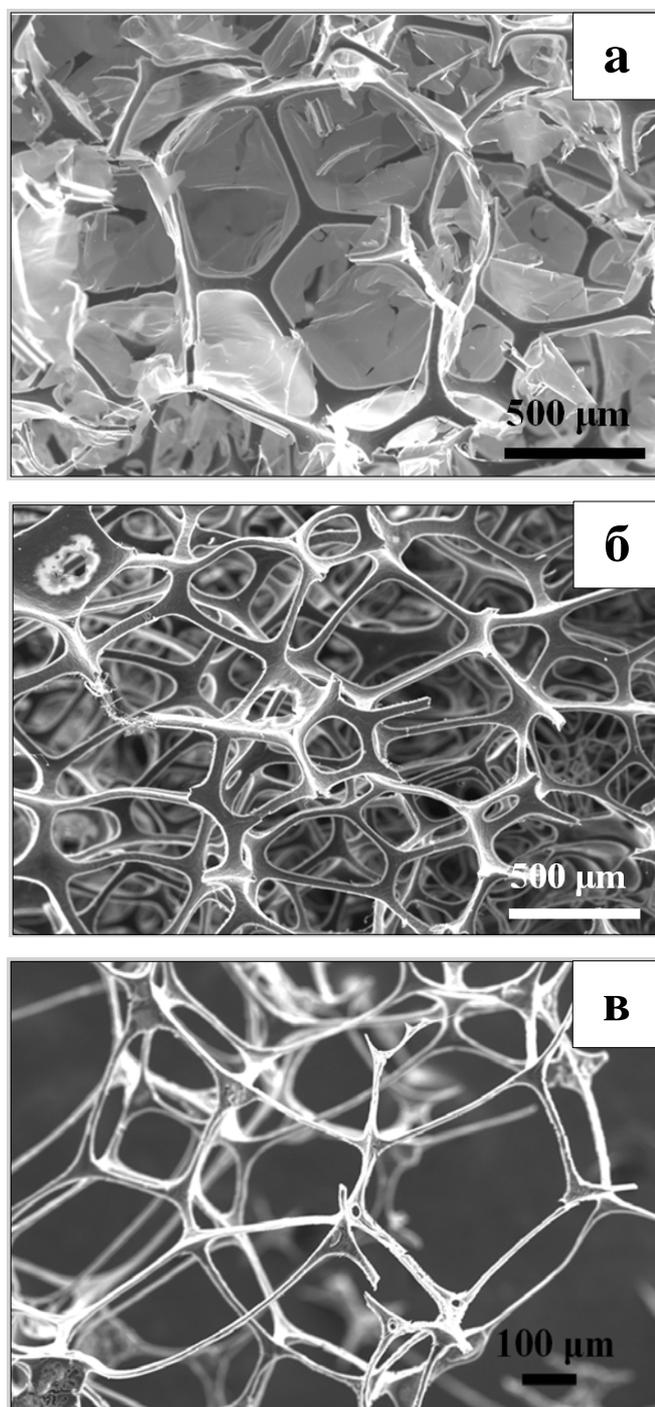


Рисунок 3.22. СЭМ-изображения ячеистого углерода после окислительной обработки в среде воздуха в течение: а - 5 минут, б – 10 минут, в – 15 минут.  $T=850^{\circ}\text{C}$

### 3.2.3. Термическая стабильность ячеистого пеноуглерода в окислительной атмосфере

Исходный ячеистый пеноуглерод обладает довольно высокой термической стабильностью в окислительной атмосфере. Таким образом, согласно данным термического анализа (рис. 3.23.), потеря массы, вызванная окислением (сгоранием) углерода, происходит только при температуре выше 540°C. Сдвиг термической стабильности в область более низких температур в закрытоячеистом пеноуглероде связан с наличием тонких пленок, окисление которых происходит быстрее, чем окисление углеродных граней и узлов.

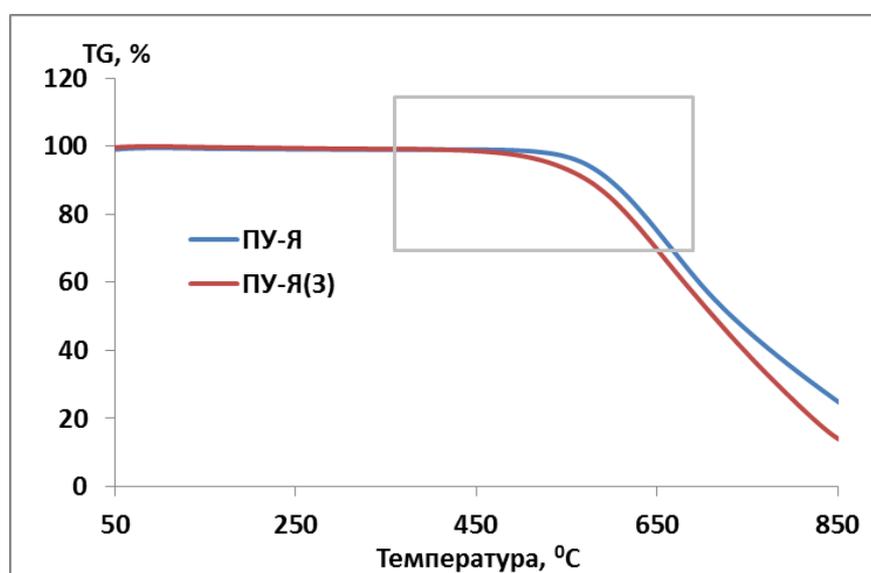


Рисунок 3.23. Данные термогравиметрического анализа в воздушной среде для закрыто- и открытоячеистого пеноуглерода.

### 3.2.4. Изучение закрыто- и открытоячеистого углерода методом электронного парамагнитного резонанса

Изучение закрыто- и открытоячеистого углерода методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволило установить, что ЭПР-спектры закрыто- и открыто ячеистого углерода (рис. 3.24.) значительно отличаются друг от друга как по ширине, так и по положению линии. При этом открытоячеистый углерод больше близок по виду к эталонному УДА (ультрадисперсный алмаз).

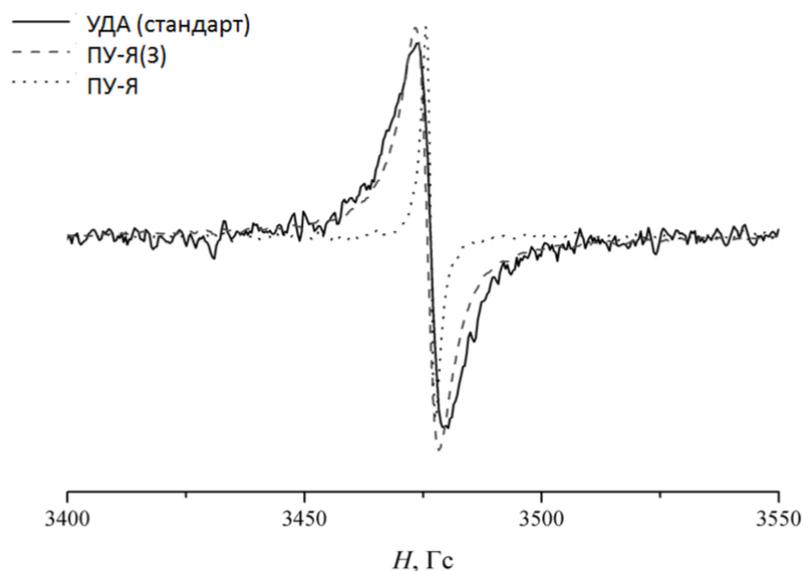


Рисунок 3.24. Сопоставление ЭПР-спектров УДА, а также открыто(ПУ-Я) и закрыто ячеистого (ПУ-Я(3)) углерода.

Моделирование каждого из ЭПР-спектров позволило уточнить параметры сигналов, а также установить наличие дополнительных, «широких», компонентов в открытоячеистом углероде.

В закрытоячеистом углероде (рис. 3.25. б) содержится  $4.5 \times 10^{19}$  спин/г парамагнитных центров (ПЦ), которые дают сигнал в форме симметричного узкого синглета лоренцовой формы с  $g = 2,00245$  и  $\Delta H_{1/2} = 1,9$  Гс. Лоренцова форма линии свидетельствует о преобладании спин-решёточной релаксации [114], что характерно для большинства углеродных материалов, а высокая интенсивность ЭПР-сигнала связана с высокой дефектностью самого материала. Сильное сужение линии обусловлено отсутствием достаточно протяжённых графеновых слоёв в материале, т.е. высокой дисперсностью углеродного материала и, в особенности, первичных агрегатов. При этом не исключено, что ПЦ представляют собой локализованные дефекты, возможно, краевые в графеновых слоях или даже  $sp^3$ -связях [115].

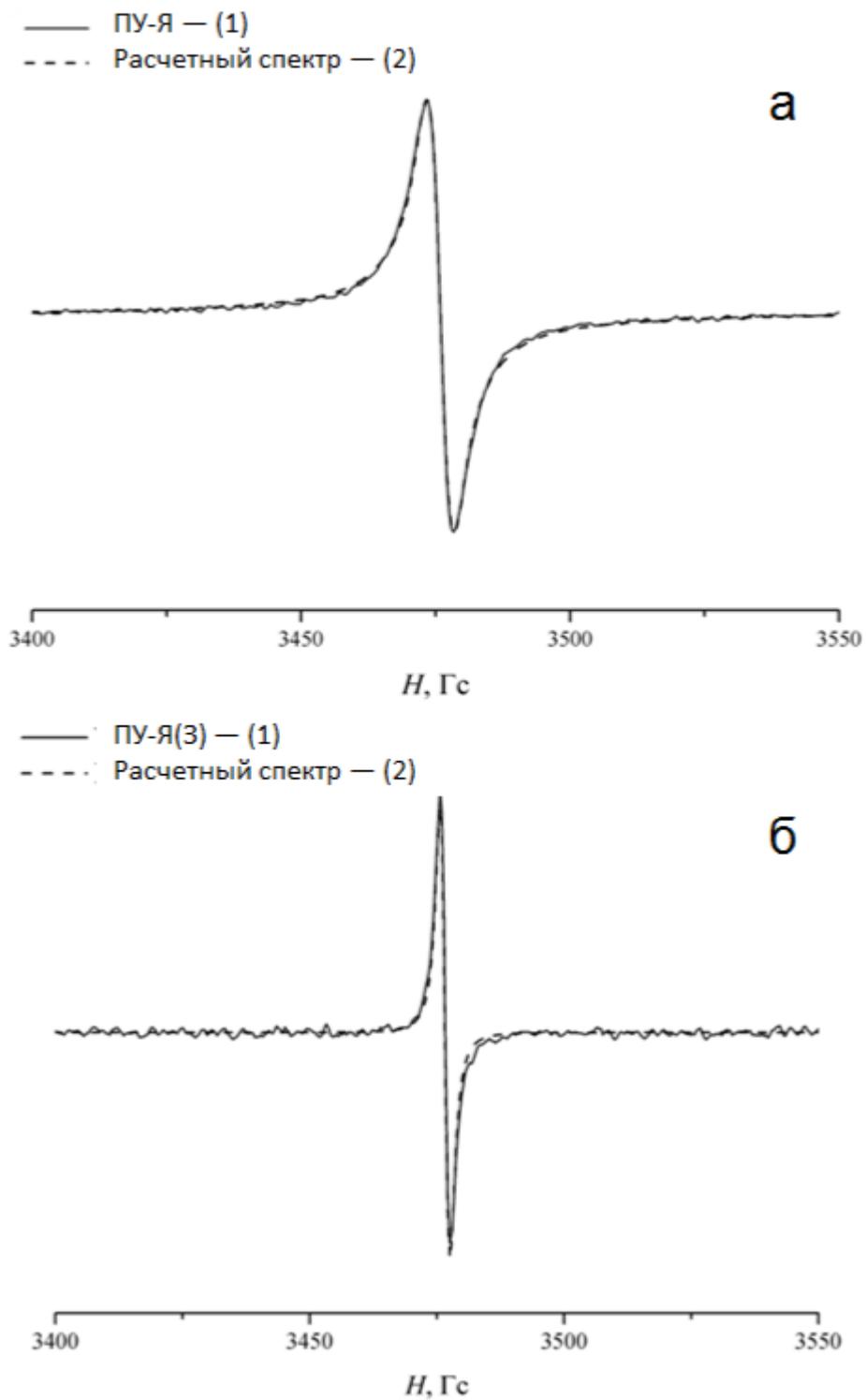


Рисунок 3.25. Экспериментальные (1) и расчётные (2) ЭПР-спектры открытоячейного (а) и закрытоячейного (б) углерода

Следует отметить, что в силу особой геометрии материала запись спектров закрытоячейного углерода осложнялась из-за проблем с настройкой спектрометра (искажение магнитного поля, либо сильное поглощение

микроволнового излучения). После диспергирования образца проблемы с настройкой спектрометра исчезла, что позволило записывать спектры при различных мощностях электромагнитного излучения. То есть, вероятно, на стенках замкнутых ячеек возникает эффект экранирования за счёт высокого содержания проводящих электронов, который ликвидируется после их механического разрушения.

Материал с открытыми ячейками имеет более низкую концентрацию ПЦ, равную  $1,2 \times 10^{19}$  спин/г, который представлен лоренцевой линией с  $g = 2,0029$  и  $\Delta H_{1/2} = 4,75$  Гс, а также ещё двумя линиями с одинаковым  $g = 2,0032$ , но разной шириной:  $\Delta H_{1/2} = 12,5$  Гс и  $\Delta H_{1/2} = 45$  Гс (рис. 3.26.).

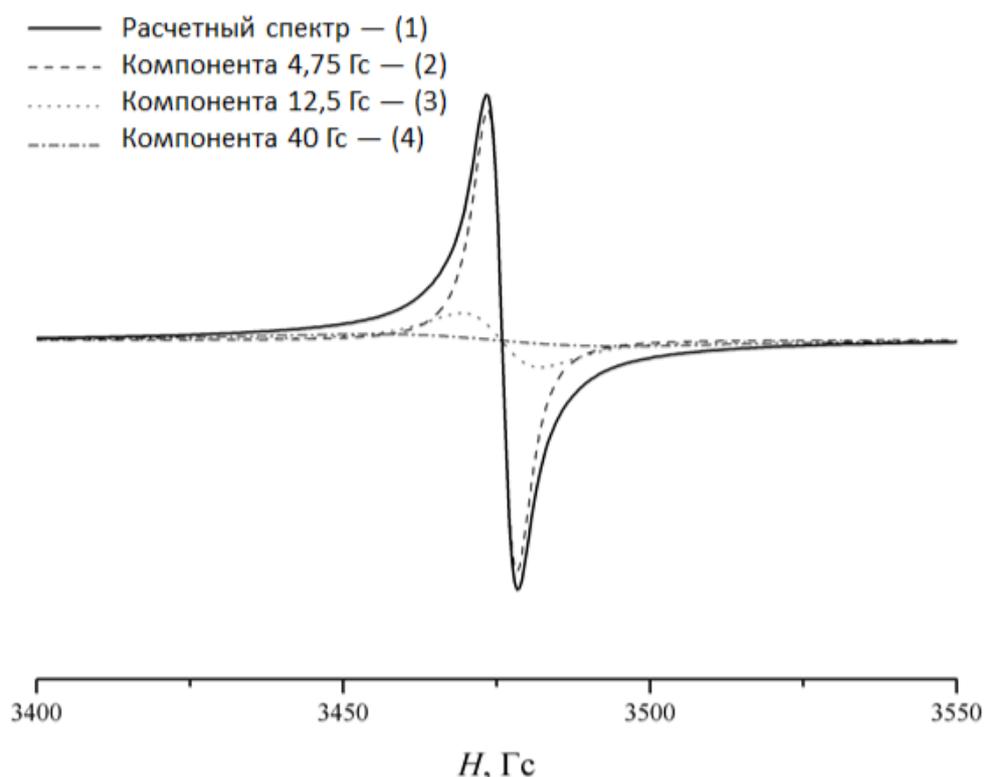


Рисунок 3.26. Разложение спектра открытоячеистого углерода на компоненты

Таким образом, можно выделить три различных типа дефектов, присутствующих в данном УМ (рис. 3.26.). Уширенные сигналы (12,5 и 40 Гс) в открытоячеистом углероде связаны с наличием в материале более протяжённых графеновых слоёв, с которыми взаимодействуют  $\pi$ -сопряжённые делоклизированные проводящие электроны [118]. При этом сигнал шириной 40 Гс

обусловлен наличием в структуре материала гетероядер (наличие кислорода на поверхности), с которыми взаимодействуют ПЦ, что также приводит к изменению  $g$ -фактора от 2,0024 до  $\sim 2,003$ , так как в процессе высокотемпературной обработки при сгорании пленок в кислородсодержащей атмосфере часть углерода (в т.ч., графеновых слоёв) окисляется с образованием кислородсодержащих групп.

Таблица 9.

Изменение элементного анализа углеродной пены при окислении воздухом

Образец	С [%]	Н [%]	О [%]	С:Н:О
ПУ-Я(З)	97,3	0,4	2,3	19,8:1:0,3
ПУ-Я	92,7	0,6	6,7	11,7:1:0,6

Контакт с кислородом воздуха приводит к частичному окислению поверхности ПУ-Я. Элементный анализ показал увеличение содержания кислорода от 2 до 7 мас.% при переходе от ПУ-Я(З) к ПУ-Я (таблица 9). Карты распределения элементов, полученные методом энергодисперсионного анализа, также подтверждают заметный рост содержания кислорода на поверхности ПУ-Я по сравнению с ПУ-Я(З) (рис. 3.27.).

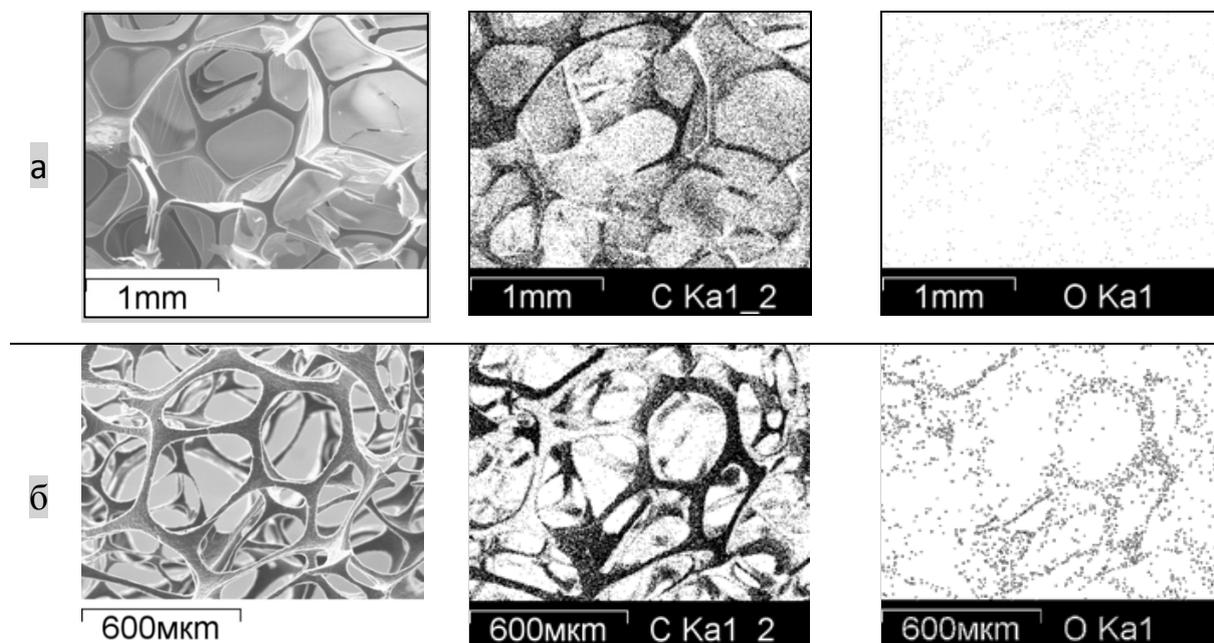


Рисунок 3.27. Энергодисперсионный микроанализ ячеистого пеноуглерода:

а- закрытоячеистого ПУ-Я(З); б- открытоячеистого ПУ-Я

(обработка в среде воздуха 850°C, 10 мин)

### 3.2.5. Исследование текстурных характеристик ячеистого пеноуглерода адсорбционным методом

Следует отметить, что полученная полиэдрическая углеродная пена открытоячеистого типа характеризуется низкими значениями адсорбционных характеристик ( $S_{\text{БЭТ}} \leq 25 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Анализ изотермы адсорбции/десорбции азота позволяет отметить резкое заполнение пор при малом относительном давлении  $P/P_0$ . При этом дальнейшее повышение давления фактически не оказывает влияние на величину объема адсорбата, о чем свидетельствует медленно увеличивающийся участок на изотерме в области средних и высоких заполнений (рис. 3.28). Данная картина адсорбции характерна для низкопористых материалов, размеры пор которых настолько малы, что на их стенках не может образовываться более одного слоя молекул. Таким образом, в данном материале фактически полностью отсутствует как мезо, так и микропоровое пространство, а адсорбционная поверхность создается геометрической поверхностью самого материала. Определяемая величина удельной поверхности формируется благодаря присутствию на гранях пеноуглерода дефектов- щелей и трещин (рис. 3.19.)

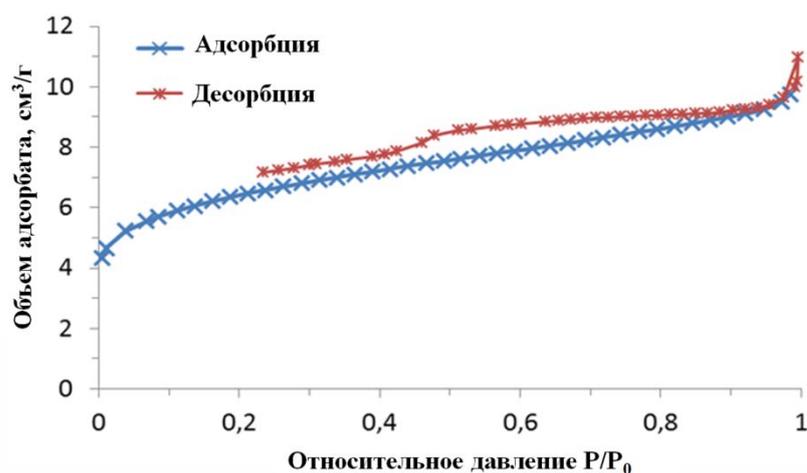


Рисунок 3.29. Изотерма адсорбции–десорбции азота при 77.4 К для открытоячеистого углерода.

### 3.3. Функционализация поверхности ячеистого углерода

Зачастую подобные материалы обладают инертностью и гидрофобностью, что с одной стороны делает их привлекательными для последующего использования в агрессивных средах, но с другой стороны, вследствие низкой функционализации, ограничивает их использование в качестве носителей катализаторов, а так же в качестве сорбентов, как для медицины, так и для нефтеперерабатывающей промышленности. Самым доступным, популярным и достаточно эффективным методом функционализации поверхности углеродных материалов является их окислительная обработка. В качестве окисляющих реагентов чаще всего используют кислородсодержащие кислоты и их смеси, перекись водорода [116, 117], а так же газообразные окислители (углекислый газ, водяной пар) [118]. В результате такой обработки на поверхности углеродного материала происходит формирование различных кислородсодержащих групп: гидроксильных, карбоксильных, лактонных (рис.3.29.).

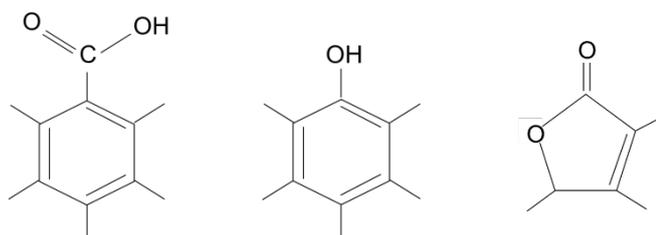


Рисунок 3.29. Типы функциональных групп, формирующихся при окислительной обработке углеродных материалов: а – карбоксильная, б – гидроксильная (фенольная), в – лактонная.

Для формирования кислородсодержащих группировок при газофазном окислении использовался 100 % углекислый газ, температура процесса составляла 350°C, продолжительность процесса варьировалась от 60 до 180 минут.

При жидкофазном окислении в качестве источника функционализации поверхности была выбрана азотная кислота (35%, 70%), перекись водорода (33%), при этом варьировались температура и продолжительность процесса. Таким образом, в результате окисления поверхности ячеистого пеноуглерода были получены 9 образцов, представленных в таблице 10.

Условия функционализации поверхности ПУ-Я

№ обр	Условия обработки	Содержание кислородных групп, мэкв·г <sup>-1</sup>			Σ
		Карбок- сильные	Лактонные	Гидрок- сильные	
1	Без обработки	0,0367	0,0676	0,1280	0,2323
2	HNO <sub>3</sub> (конц 35%) T=24°C, τ=60 мин	0,1117	0,1181	0,1336	0,3634
3	HNO <sub>3</sub> (конц 35%), T=85°C, τ=60 мин	0,1620	0,1354	0,1394	0,4368
4	HNO <sub>3</sub> (конц 70%), T=24°C, τ=60 мин	0,1362	0,1484	0,1244	0,4090
5	HNO <sub>3</sub> (конц 70%), T=85°C, τ=60 мин	0,2298	0,1117	0,1899	0,5314
6	HNO <sub>3</sub> (конц 70%), T=85°C, τ=240 мин	--	--	--	--
7	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (конц 33%), T=24°C, τ=240 мин	0,1009	0,0720	0,0672	0,2400
8	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (конц 33%), T=92°C, τ=60 мин	0,0469	0,1145	0,1205	0,2819
9	CO <sub>2</sub> (конц 100%), T=350°C, τ=60 мин	0,0328	0,0666	0,1530	0,2904
10	CO <sub>2</sub> (конц 100%), T=350°C, τ=180 мин	0,0698	0,0924	0,1635	0,3256

Наличие кислородсодержащих группировок подтверждает ИК-спектроскопия (рис. 3.30.). В ИК спектре исходного ячеистого углерода (рис. 3.30., спектр 1) наблюдали широкие интенсивные полосы поглощения (п.п.) при

1018 и 1108  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным колебаниям связей С–О в спиртовых и фенольных структурах. Также дополнительно регистрировали п.п. при 1227  $\text{cm}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям связей С–О в эфирных группах и лактонах. В спектральной области 1470-1640  $\text{cm}^{-1}$  фиксировали интенсивную широкую п.п. при 1557  $\text{cm}^{-1}$ , типичную для углеродных материалов и характерную для валентных колебаний связей С=C в сопряженных полиароматических системах. Дополнительно в ИК спектре регистрировали мало интенсивную п.п. при 1715  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующую валентным колебаниям связей С=О в карбоновых кислотах, кетонах, сложных эфирах и лактонах.

Обработка исходного ячеистого углерода 35 % раствором  $\text{HNO}_3$  при разных температурах (образцы 2 и 3) приводит к небольшому увеличению интенсивности п.п. при 1715  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связей С=О (рис. 3.30., спектры 2, 3).

Обработка исходного ячеистого углерода концентрированным раствором  $\text{HNO}_3$  при температуре 25 °С (образец 4) не только приводила к увеличению интенсивности п.п. при 1715  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям связей С=О, но и к смещению п.п. при 1557  $\text{cm}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям связей С=C в сопряженных ароматических структурах, на 9  $\text{cm}^{-1}$  в высокочастотную область ИК спектра, а также появлению новых п.п. при 1329 и 1528  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающих симметричным и ассиметричным валентным колебаниям связей N–O в нитрогруппах соответственно.

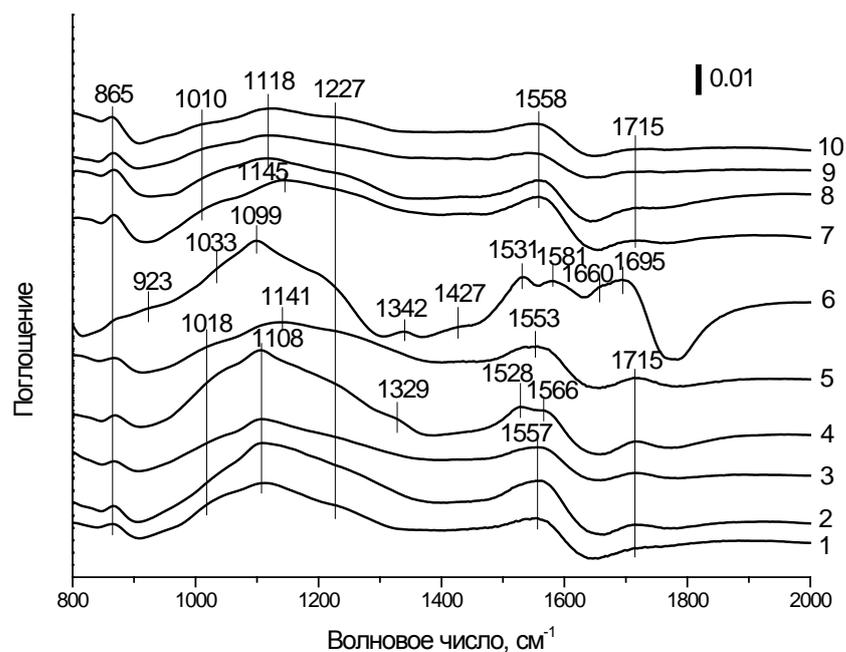


Рисунок 3.30. ИК спектрометрия образцов, представленных в таблице 10.

Однако действие этого эффекта нивелируется при повышении температуры до  $85^{\circ}\text{C}$  (образец 5). Так, ИК спектры не отличаются от ИК спектров образцов 2 и 3 (рис. 3.30., спектры 5, 2-3).

Обработка исходного ячеистого углерода конц. раствором  $\text{HNO}_3$  при температуре  $85^{\circ}\text{C}$  в течение 4 ч приводила к существенным изменениям в ИК спектрах (рис. 3.30., спектр 6). Так, регистрируемая п.п. при  $1715\text{ см}^{-1}$  исчезала и появлялись интенсивные п.п. при  $1660$  и  $1695\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{O}$ , которые сопряжены со связями  $\text{C}=\text{C}$  в конденсированных ароматических кольцах. Частота валентных колебаний этих связей повышалась до  $1581\text{ см}^{-1}$ . В ИК спектре дополнительно регистрировали мало интенсивную п.п. при  $923\text{ см}^{-1}$ , характерную для деформационных колебаний связей  $\text{C}-\text{OH}$  в карбоновых кислотах, а также наблюдали появление новых п.п. при  $1342$  и  $1531\text{ см}^{-1}$ , относящихся к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям связей  $\text{N}-\text{O}$  в нитрогруппах соответственно.

В ИК спектрах образцов ячеистого углерода, обработанных конц.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (образцы 7 и 8) и  $\text{CO}_2$  (образцы 9 и 10) при разных температурах и временах контакта, наблюдали изменения по сравнению с исходным образцом,

проявляющиеся в мало значительном увеличении интенсивности п.п. при  $1715\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связей  $\text{C}=\text{O}$  (рис. 3.30., спектры 7-10).

Таким образом, обработка исходного ячеистого углерода конц.  $\text{HNO}_3$  при температуре  $85^\circ\text{C}$  в течение 4 ч приводит к существенным химическим изменениям поверхностных функциональных групп: появлению ароматических карбоновых кислот и соединений, содержащих нитрогруппы.

Необходимо отметить, что продолжительное кипячение образца в концентрированной азотной кислоте привело к его частичному разрушению и в дальнейшем исследовании данный образец участия не принимал.

Методом титрования было проведено количественное определение кислородсодержащих группировок (таблица 10). При этом показано, что увеличение концентрации азотной кислоты и продолжительности процесса приводит к возрастанию кислородсодержащих групп примерно в два раза.

Увеличение температуры процесса при окислении перекисью водорода показало, что, несмотря на общее увеличение кислородсодержащих групп, доля каждой группы увеличивается не равномерно. Наибольшее содержание карбоксильных групп фиксировалось при низкотемпературной обработке, в то время как увеличение температуры приводит к резкому возрастанию доли лактонных и гидроксильных групп (рис. 3.31.).

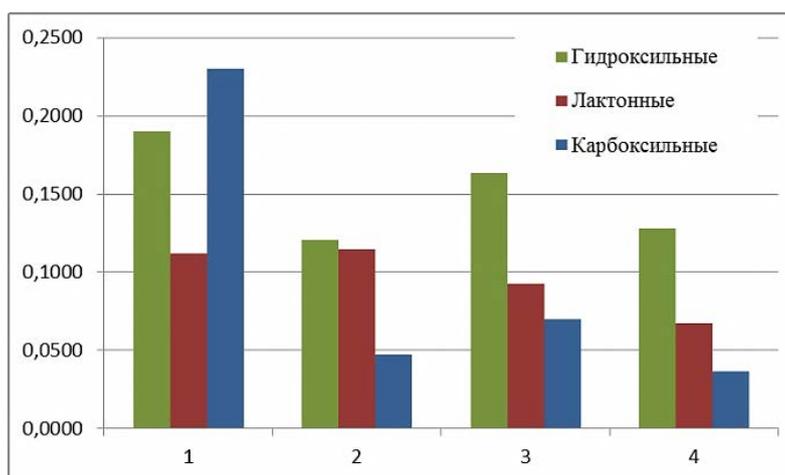


Рисунок 3.31. Содержание кислородсодержащих группировок при окислительной обработке: 1- $\text{HNO}_3$ (конц 70%,  $T=85^\circ\text{C}$ ,  $\tau=60$  мин), 2- $\text{H}_2\text{O}_2$ (конц 33%,  $T=92^\circ\text{C}$ ,  $\tau=60$  мин), 3- $\text{CO}_2$ ( $T=350^\circ\text{C}$ ,  $\tau=180$  мин), 4-ПУ-Я(исх).

Газофазное окисление приводит к равномерному возрастанию всех кислородсодержащих групп на 40% от исходного.

Сравнение содержания функциональных кислородсодержащих группировок на поверхности для трех образцов, полученных в различных окислительных средах, показало, что наибольшей окислительной способностью для данного материала обладает концентрированная азотная кислота. Отмечено, что при кислотной обработке происходит увеличение содержания функциональных групп более чем в два раза по сравнению с исходным образцом, в то время как обработка в токе углекислого газа и перекиси водорода показывает увеличение групп на 40 и 20 мас.% соответственно (рис.3.31.).

#### **3.4. Газофазное модифицирование**

Учитывая, что полученные в процессе вспенивания образцы ячеистого пеноуглерода характеризуются низкими значениями адсорбционных характеристик ( $S_{БЭТ} \leq 25 \text{ м}^2/\text{г}$ ), то адсорбционная поверхность создается геометрической поверхностью каркаса матрицы.

В то же время, как показано на рис 3.19., в гранях пены наблюдаются небольшие дефекты (щели, трещины), наличие которых и определяет величину  $S_{БЭТ}$ .

Для устранения дефектов и развития геометрической поверхности было произведено газофазное модифицирование. В течение первых трех часов обработки продукты пиролиза формировали слои пироуглерода на поверхности ПУ-Я-3, что приводило к сглаживанию дефектов поверхности (рис. 3.32. а). При этом осаждающиеся твердые продукты пиролиза служили основой для последующего формирования столбчатых структур ПУ-Я-6 (рис. 3.32. б). Более длительная выдержка в течение 9 ч ПУ-Я-9 приводила к заполнению ячеек пеноуглерода столбчатыми сферолитовыми структурами с существенным увеличением геометрической поверхности материала (рис. 3.32. в).

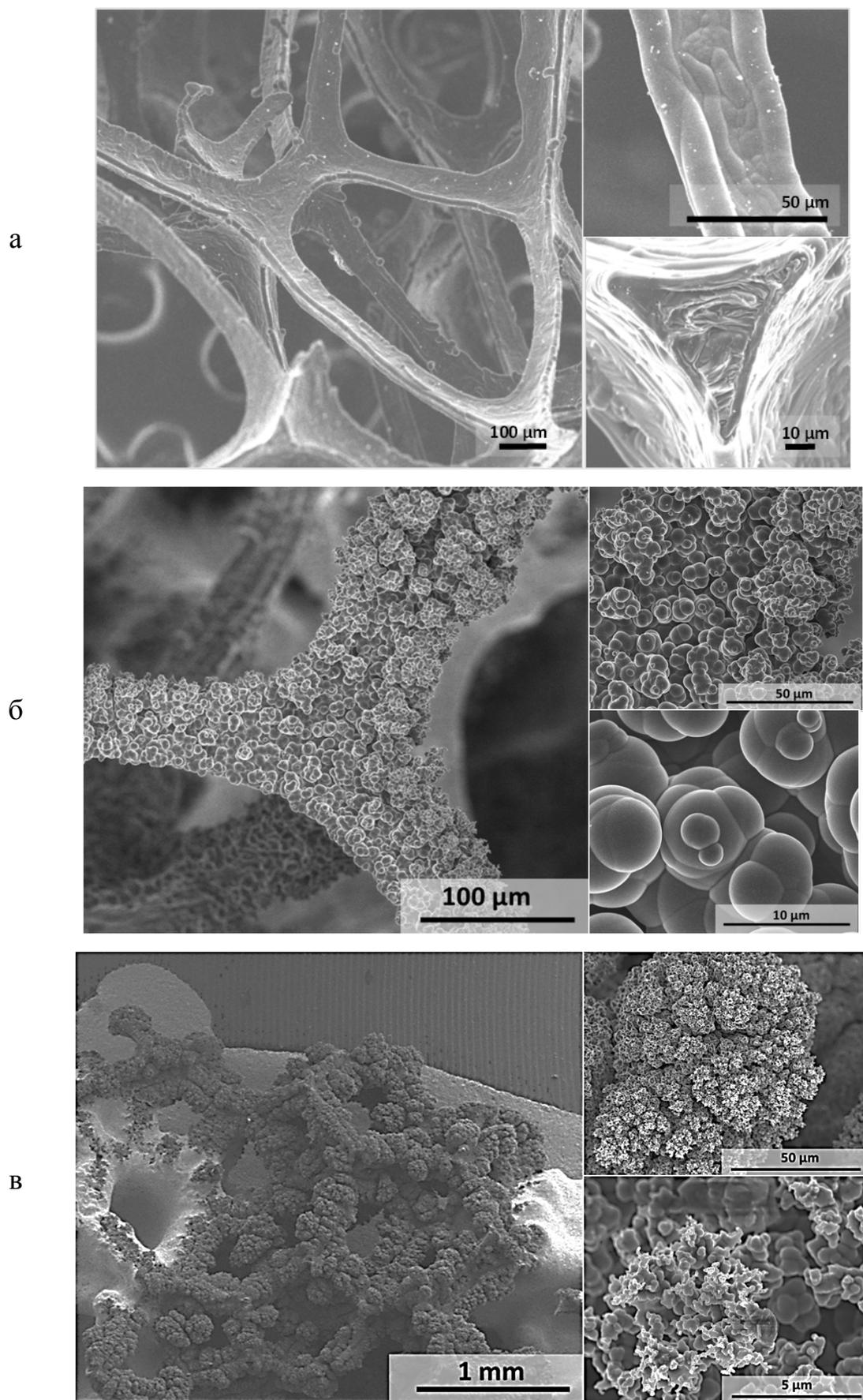


Рисунок 3.32. СЭМ ячеистого углерода при газофазном модифицировании в условиях:  $T=850^{\circ}\text{C}$ , 50% Ar, 20мл/мин в течение: а -3ч; б -6ч; в - 9ч.

Известно, что за счет термического разложения углеводородного газа, происходит образование и осаждение (CVD) пиролитического углерода на поверхность углеродной подложки.

При этом пиролитический углерод имеет турбостратную структуру, представляющую собой кристаллиты графита, которые при определенных условиях могут существовать в виде почти параллельного массива (рис. 3.33. а).

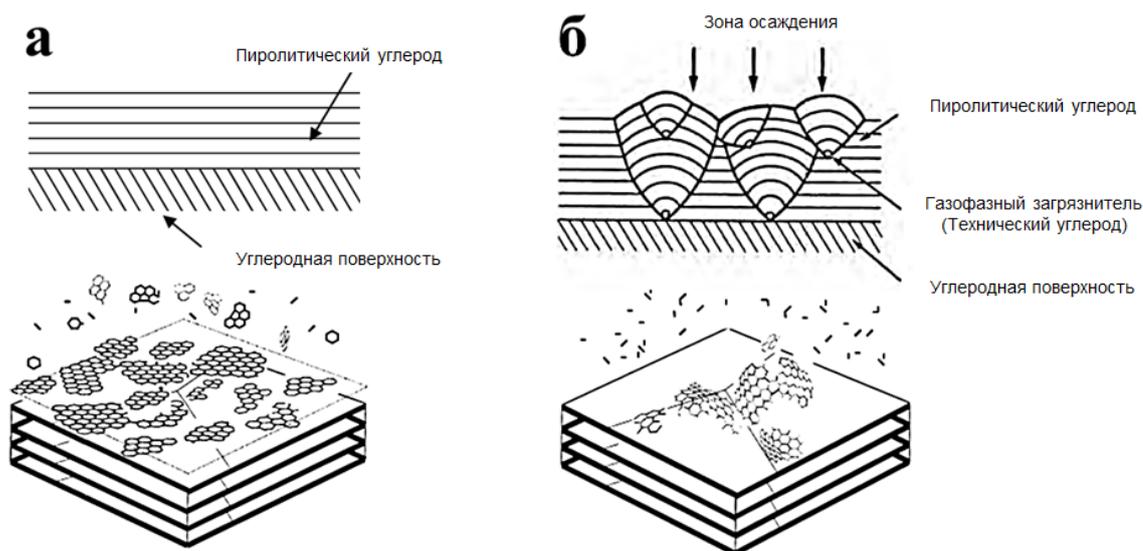


Рис. 3.33. Формирование углеродных отложений на поверхность ПУ-Я; а - формирование пиролитического углерода в виде массива параллельных слоев, б - влияние дефектов поверхности (технический углерод) на осажденную структуру.

Важную роль в формировании плоскостей кристаллитов пироуглерода оказывает наличие дефектов в структуре поверхности. Так, на микрофотографиях СЭМ (рис. 3.32. а) показано формирование пироуглеродной пленки в течение первых трех часов уплотнения, когда можно увидеть нарастание слоев пироуглерода, а также сглаживание дефектов.

Однако, в формировании углеродного слоя, также важную роль играет чистота подложки. В случае дефекта поверхности на базальных плоскостях слоистая структура пироуглерода конусообразно расширяется. Осаждение технического углерода на уплотняемую поверхность (рис. 3.33. б) образует новые локальные дефекты, которые в последующем формируются в столбчатые

структуры (рис. 3.32. б). За счет роста данных структур увеличивается и геометрическая составляющая горячей поверхности, в результате происходит более интенсивное разложение углеводородной составляющей до сажевых частиц, которые, оседая на сформированные столбчатые структуры, формируют новые места роста. Таким образом, происходит формирование фрактальных структур за счет попадания частиц технического углерода на поверхность ячеистого пеноуглерода (рис. 3.32 в).

Полученные снимки СЭМ подтверждают наличие конусообразного расширения пиролитического слоя (рис. 3. 34.).

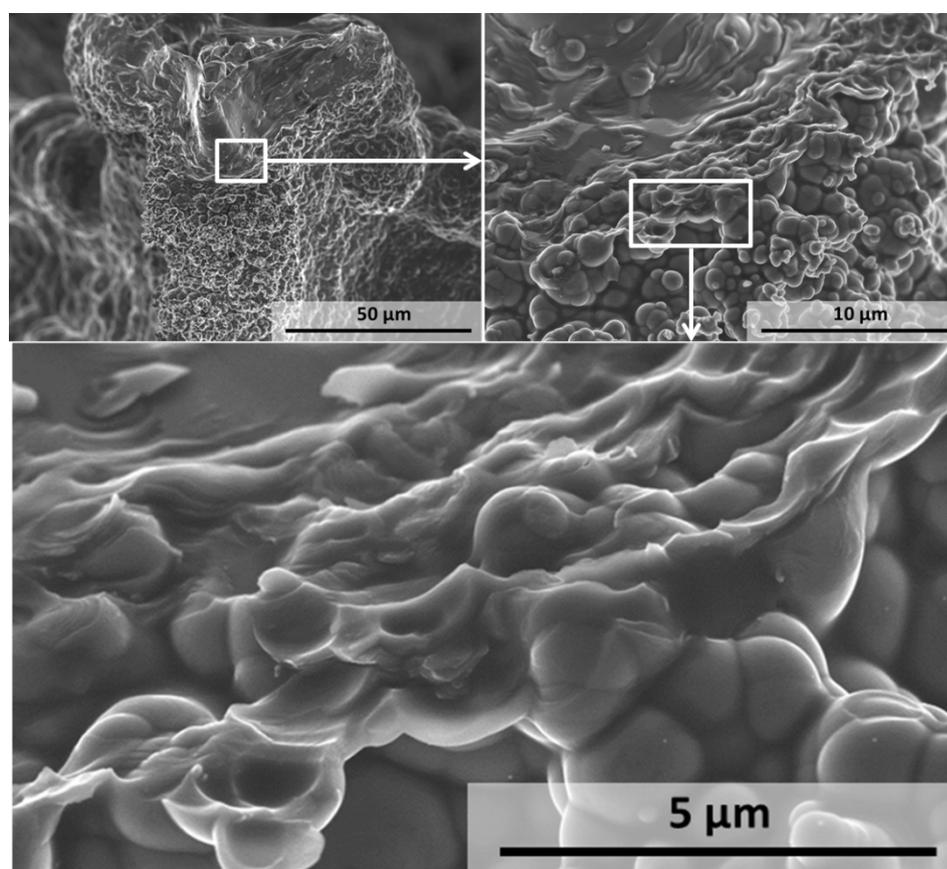


Рисунок 3.34. СЭМ пиролитических слоев на поверхности ячеистого пеноуглерода при газофазном модифицировании в условиях:  $T=850^{\circ}\text{C}$ , 50%  $\text{Ar}$ , 20мл/мин в течение 3ч.

### 3.4.1. Изменение спектров рентгенофазового анализа ячеистого пеноуглерода в ходе модифицирования

Дифрактограмма образца исходного ПУ-Я (рис. 3.35.) типична для углеродных материалов с невысокой степенью упорядоченности. Рентгеновские линии от базовых плоскостей графита (002) и (004) не симметричны, на каждой из них наблюдается «наплыв» со стороны меньших углов. Это указывает на наличие в материале менее плотных углеродных фаз.

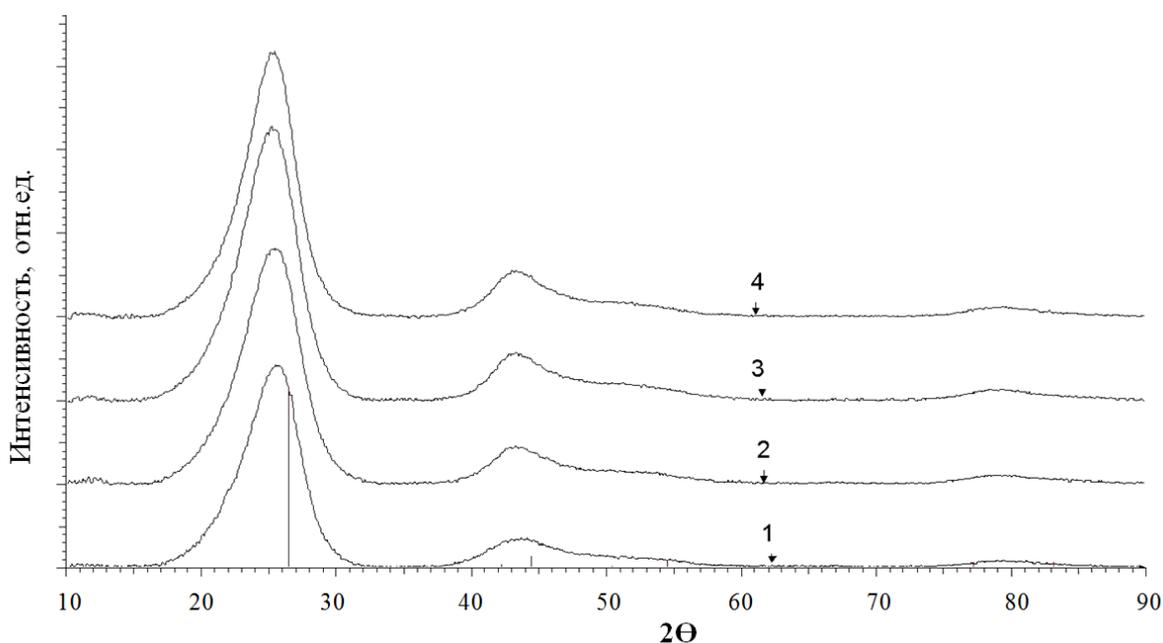


Рисунок 3.35. Дифрактограммы ячеистого углерода: (1)-ПУ-Я; (2)- ПУ-Я-3; (3)-ПУ-Я-6; (4)-ПУ-Я-9.

Результаты расчета межплоскостного расстояния ( $d_{002}$ ) для исходного ПУ-Я приведены в таблице 11 и составляют 0,365 нм. Продольный размер структурных элементов ( $L_a$ ), рассчитанный по уширению линии (105), равен 6,1 нм, а толщина пакета полиареновых слоев ( $L_c$ ), рассчитанная по уширению основной линии (002), составляет 1,9 нм.

Структурные характеристики исходного и модифицированного ПУ-Я, в сравнении с УМ-145, по данным рентгеноструктурного анализа

Название образца	$d_{002}$ , нм	$L_c$ , нм	$L_{10}$ , нм
ПУ-Я	0,365	1,9	6,1
ПУ-Я-3	0,357	1,8	6,3
ПУ-Я-6	0,360	1,9	6,5
ПУ-Я-9	0,368	2,0	5,7
УМ-145	0,369	1,7	4,6

Образцы, прошедшие газофазную модификацию, также исследовали методом рентгеноструктурного анализа.

Следует отметить, что при газофазном модифицировании образца пропан-бутановой смесью, в течение первых трех часов происходит незначительное уменьшение величины межплоскостного расстояния с 0,365 до 0,357 нм, что связано, в первую очередь, с отложением слоев пироуглерода на поверхности ПУ-Я. Дальнейшее увеличение времени газофазного модифицирования с 3-х до 9 часов приводит к получению материалов, на дифрактограммах которых наблюдается не только увеличение асимметричности, смещение и уширение основной линии от плоскости (002) в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении доли разупорядоченности, но и увеличение межплоскостного расстояния до 0,368 нм. Увеличение доли аморфного углерода связано с ростом столбчатых сферолитовых структур на поверхности ПУ-Я (рис. 3.32.). Данные структуры, по-видимому, содержат сажеподобную структуру, аморфного строения.

### 3.4.2. Характеристика спектров КР модифицированного ячеистого пеноуглерода

Модифицирование ячеистого пеноуглерода происходит за счет отложения углерода на его поверхности в ходе процесса разложения пропан-бутановой смеси. При этом исключить наличие примесей аморфного углерода в получаемом материале невозможно, что в свою очередь влияет на величины степени дефеутности которая косвенно оценивалась по соотношениям пиков D/G на спектрах комбинационного рассеяния.

В спектре первого порядка ( $1000\text{--}2000\text{ см}^{-1}$ ) углеродные материалы, как правило, показывают две характерные полосы. Одна из них – это разрешенная комбинационным рассеянием полоса  $1580\text{ см}^{-1}$ , соответствующая идеальной графитовой колебательной моде, часто называемая G-модой. Полоса G определяется колебаниями атомов углерода в плоскости «графеновых» слоев и ассоциируется с атомами углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния  $1360\text{ см}^{-1}$  индуцируется неупорядоченными атомами углерода и называется D-модой. Полоса D ассоциируется с атомами углерода также в состоянии как  $sp^2$ , так и  $sp^3$  гибридизации, локализуясь в области дефектов и периферии «графеновых» слоев. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите и увеличение ее интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода.

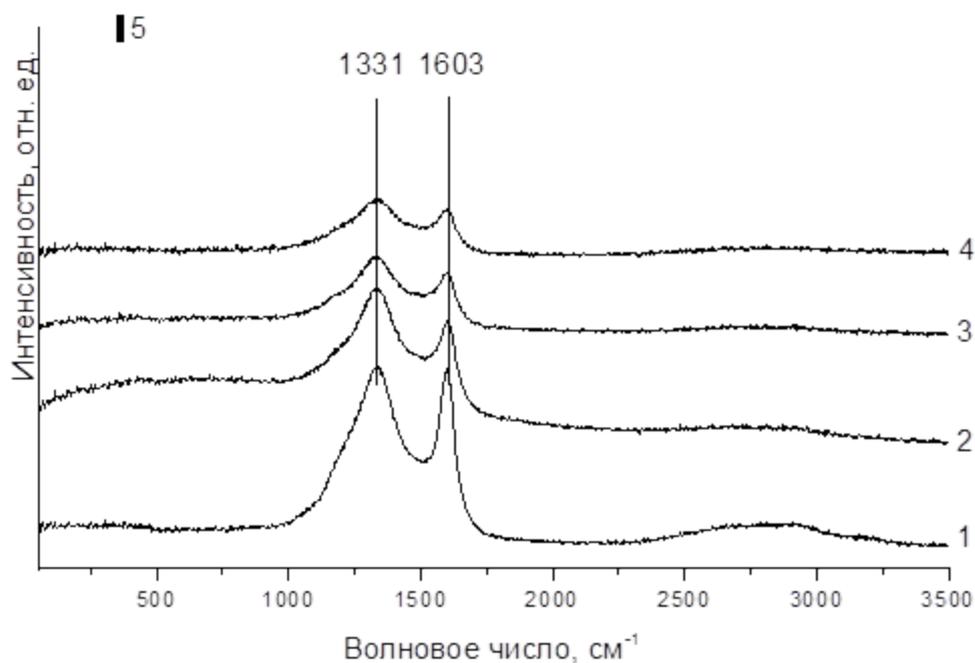


Рисунок 3.36. Рамановские спектры ячеистого углерода: (1)- ПУ-Я; (2)- ПУ-Я-3; (3)-ПУ-Я-6; (4)-ПУ-Я-9.

В случае как исходного, так и модифицированного ячеистого углерода, в Рамановском спектре наблюдаются в основном две полосы: D-полоса с частотой около  $1331 \text{ см}^{-1}$  и G-полоса с частотой около  $1603 \text{ см}^{-1}$ , обусловленные  $sp^2$ -связями (рис. 3.36.)

Таблица 12

Структурные характеристики исходного и модифицированного ПУ-Я, в сравнении с УМ-145, по данным Рамановской спектроскопии

Образец углеродного материала	Интенсивность		$I_D/I_G$
	D-полоса	G-полоса	
ПУ-Я	28,027	28,069	1,00
ПУ-Я-3	18,224	14,672	1,24
ПУ-Я-6	10,879	8,840	1,23
ПУ-Я-9	8,831	7,173	1,23
УМ-145	25,746	35,162	1,37

В образцах, полученных после модифицирования, наблюдается широкая полоса (G-пик) в области  $1600 \text{ см}^{-1}$ , что говорит о большом вкладе аморфной фазы в графитовой структуре. Пик D так же представляет собой широкий сигнал, интенсивность которого после модифицирования превышает интенсивность G пика (таблица 12), что также свидетельствует о довольно высокой степени неупорядоченности в структуре  $\text{sp}^2$  гибризованного углерода. Тем не менее, структура ПУ-Я более упорядочена по сравнению, например, с углерод-углеродным композиционным материалом (УМ-145) на основе технического углерода марки П145, для которого характерны более высокие значения  $I_D/I_G$  и параметра решетки d002, а также меньшие размеры La и Lc (Табл. 11, 12)

### **3.4.3. Исследование влияния термических обработок на состав функциональных групп поверхности ПУ-Я и его текстурные характеристики**

Установлено, что газофазное модифицирование поверхности ПУ-Я пиролитическим углеродом оказывает влияние на внешнюю (геометрическую) поверхность. Происходит увеличение прочности материала, а также снижение величины удельной поверхности с  $25 \text{ м}^2/\text{г}$  до  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  за счет заполнения микротрещин пиролитическим углеродом.

На рис. 3.37. показаны ИК-спектры, полученные для исходного и модифицированных образцов. На спектрах ~~рнеунжа~~ видно, что полосы поглощения (п.п.), соответствующие колебаниям растяжения связей C–O в фенольных и спиртовых структурах, появляются в области  $1000\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ . П.п., соответствующие колебаниям растяжения связей C–O в сложноэфирных и лактонных структурах, регистрируются в спектральной области  $1200\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$  для испытуемых образцов. Наблюдаемые значения п.п. в области  $1540\text{-}1590 \text{ см}^{-1}$  были отнесены к колебаниям растяжения связей C=C в ароматическом кольце сопряженных систем. В спектральной области  $1680\text{-}1720 \text{ см}^{-1}$  присваивается колебаниям растяжения связей C=O в кетонных и карбонильных группах, сопряженных с ароматическим кольцом [119].

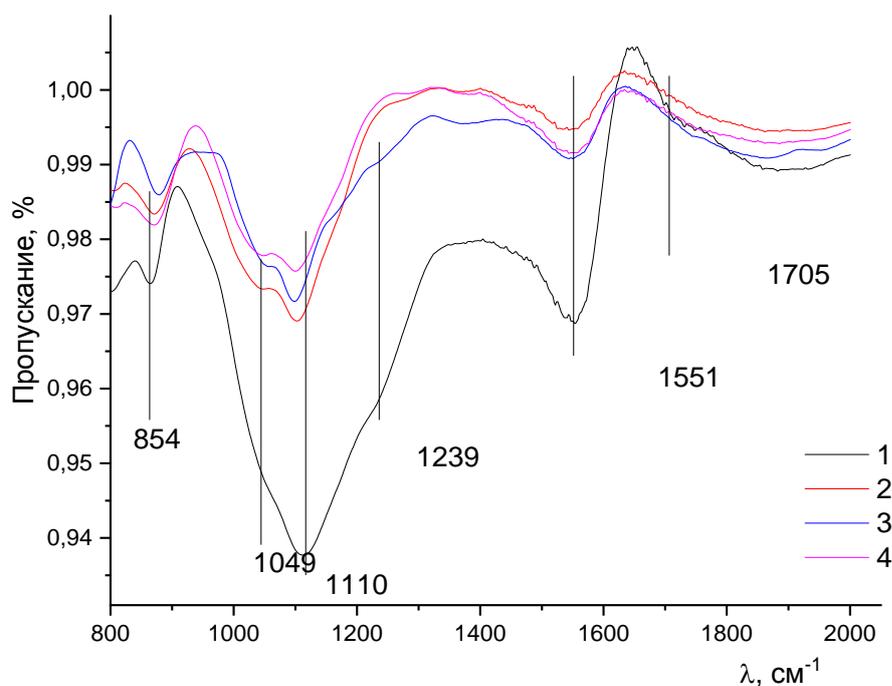


Рисунок 3.37. Инфракрасные спектры образцов: 1- ПУ-Я; 2- ПУ-Я-3; 3-ПУ-Я-6; 4-ПУ-Я-9.

Таким образом, газофазное модифицирование ПУ-Я позволяет регулировать качественный и количественный состав кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, причем по мере увеличения степени науглероживания наблюдается некоторое их перераспределение с упрощением сложных структур до спиртовых и фенольных фрагментов.

## **Глава 4. Направления использования**

Полученный пеноуглерод обладает высокой термической и химической стабильностью: сохраняет свою структуру при температуре 1200°C (6 ч) в среде аргона и воздействии серной кислоты как при комнатной температуре (C=96%, 48 ч), так и при температуре 150°C (C=48%, 4 ч). Благодаря высокой химической и структурной однородности, ПУ-Я обладает высокой термостабильностью и в окислительной атмосфере; согласно данным термического анализа, потеря массы, вызванная окислением (сгоранием) углерода, происходит только при температуре выше 540°C. Указанные свойства важны при потенциальном использовании данного материала в агрессивных условиях. В настоящей работе такие свойства, как низкая насыпная плотность, большой внутренний объем ячеек, непористая структура, высокая доступность внешней поверхности, низкое сопротивление потоку, были использованы при исследовании ПУ-Я в качестве сорбента органических молекул и углеродного носителя для палладиевых катализаторов.

### **4.1. Использование в качестве сорбента крупных молекул с водной поверхности**

Проблема загрязнения водных поверхностей в настоящее время привлекает большое внимание. Огромные разливы и утечки нефти и нефтепродуктов происходят не только при добыче и переработке нефти, но и в связи с изношенностью оборудования. Существует большое разнообразие способов локализации нефтяных загрязнений (сжигание, микробиологическое удаление, использование ПАВ, установка барьеров и блоков и тд.). На сегодняшний день активно используются методы, основанные на сорбционных свойствах различных материалов.

Отдельный вид сорбентов, представляющий огромный интерес в ликвидации нефтяных загрязнений, это трехмерные наноструктурированные материалы,

которые характеризуются как низкой плотностью, так и большой внешней поверхностью, формирующейся за счет открытой ячеистой структуры.

Известно, что активированные угли, получаемые из отходов деревообработки (опилки, древесная щепа, стружка), являются эффективными сорбентами для удаления различных загрязняющих веществ (ионов тяжелых металлов, красителей, углеводов, пестицидов и др.) из водной среды [120], поэтому в качестве образца сравнения был выбран березовый активированный уголь (БАУ ГОСТ 6217-74), значение удельной поверхности которого составляет  $472 \text{ м}^2/\text{г}$

Необходимо учитывать тот факт, что использование данных образцов ПУ-Я и БАУ предусматривает их дальнейшую утилизацию. Одним из важных показателей, который характеризует наличие остаточных продуктов сжигания, является зольность. В результате того, что ячеистый пеноуглерод получается из конденсированных полиароматических соединений, образующихся в результате разложения пропан-бутановой смеси, сорбент обладает низким содержанием золы (0%). Для БАУ зольность приблизительно равна 1%, что обусловлено природой его происхождения.

Образцы ПУ-Я и БАУ имеют отличные друг от друга структуры. Для данных материалов была исследована зависимость изменения значения насыпной плотности от фракционного состава. Перед началом измерения, образцы ПУ-Я и БАУ были диспергированы и разделены по фракциям до размеров менее 0,5 мм. Из Таблицы 13 можно увидеть, что для образцов БАУ изменение насыпной плотности происходит незначительно с 151 до  $176 \text{ кг}/\text{м}^3$ . Резкого увеличения плотности для БАУ не наблюдается. Это связано с тем, что уголь представляет собой плотный углеродный материал, и при уменьшении его фракционного состава образуются незначительные пустоты. Минимальное значение насыпной плотности ПУ-Я –  $6 \text{ кг}/\text{м}^3$  достигается при размере фракции  $8 \div 12,5 \text{ мм}$ . Постепенное уменьшение фракционного состава приводит к линейному увеличению значения насыпной плотности и ее максимальная величина  $101 \text{ кг}/\text{м}^3$  достигается при размере частиц менее 0,5 мм, что связано с разрушением пенной структуры материала и, следовательно, сокращением расстояния между

частицами (рис. 4.1.). Таким образом, изменение значения плотности для ПУ-Я от 8÷12,5 мм до фракции с размером частиц менее 0,5 произошло в 16,8 раз.

Таблица 13

Сравнительная характеристика насыпных плотностей

Фракция, мм	Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup>	
	Ячеистый пеноуглерод	БАУ (ГОСТ 6217-74)
8÷12,5	6±0,03	-
4÷8	11±0,06	-
2÷4	40±0,20	151±7,55
1÷2	63±3,15	155±7,75
0,5÷1	89±4,45	168±8,40
<0,5	101±5,05	176±8,80

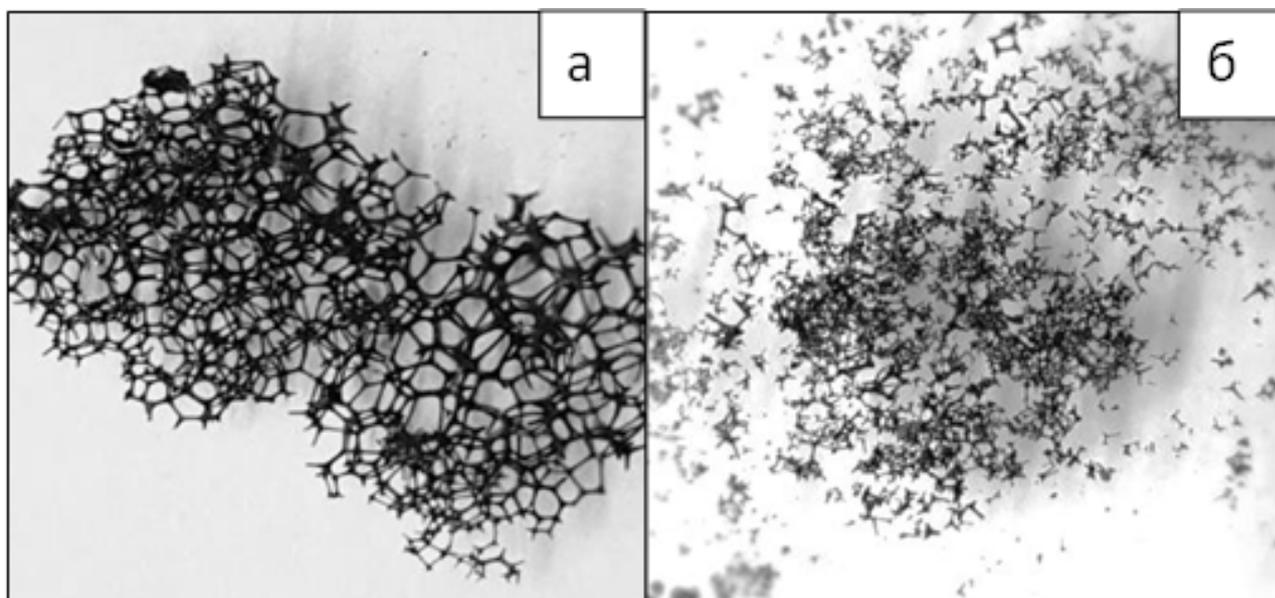


Рисунок 4.1. Морфология ПУ-Я с фракцией 8÷12,5 мм (а) и фракцией <0,5 мм (б).

Исследование нефтеемкости

Сорбционные свойства материалов оценивали по различным нефтепродуктам: сырая нефть (транспортируемая по трубопроводам терминала «Транснефть» с тюменских месторождений) с НПЗ АО «Газпромнефть - Омский

НПЗ», дизельное топливо (ДТ) класса Евро и бензин Аи-95 (экспортируемые через АЗС «ЛУКОЙЛ»).

Следует учитывать, что данные нефтепродукты имеют различные физико-химические свойства. Одной из немаловажных характеристик является плотность. Плотность нефтепродуктов влияет на их плавучесть, скорость растекания и, следовательно, на то, как быстро будет ликвидировано загрязнение, вызванное их разливом. Наименьшей плотностью из трех представленных нефтепродуктов обладает бензин ( $0,7090 \text{ г/см}^3$ ), затем ДТ ( $0,8385 \text{ г/см}^3$ ) и наибольшее значение имеет сырая нефть ( $0,8800 \text{ г/см}^3$ ).

Таблица 14.

Сорбционная способность ячеистой углеродной пены и березового активированного угля БАУ ( $S_{\text{БЭТ}}=472 \text{ м}^2/\text{г}$ ) для нефтепродуктов в пресной и морской воде

Фракция, мм	Сорбционная емкость, $\text{г}\cdot\text{г}^{-1}$								
	Нефть			Дизель			Бензин		
	Пресная вода		Морская вода	Пресная вода		Морская вода	Пресная вода		Морская вода
	БАУ	ПУ-Я		БАУ	ПУ-Я		БАУ	ПУ-Я	
8÷12,5	-	20,6	22,1	-	29,1	30,2	-	15,0	17,6
4÷8	-	13,6	15,0	-	28,0	29,2	-	14,5	15,4
2÷4	2,5	9,2	11,6	2,1	18,3	19,4	2,1	10,1	12,0
1÷2	2,8	6,5	8,3	2,6	8,9	10,1	2,2	6,8	7,6
0,5÷1	3,1	6,0	6,9	2,7	4,9	5,6	2,4	4,8	5,9
<0,5	3,5	5,1	5,7	2,8	4,0	5,2	2,7	3,4	4,5

Как можно увидеть из экспериментальных данных (Таблица 14), сорбционная емкость по нефти у ПУ-Я во много раз превышает БАУ. При этом наибольшее значение для ПУ-Я наблюдалось для фракции 8÷12,5 мм и составило 20,6 г/г. Резкое снижение сорбционной емкости отмечается при уменьшении фракции от 8÷12,5 мм до 4÷8 мм и для трех последних испытаний остается приблизительно одинаковой (5-6,5 г/г). Таким образом, значение сорбционной

емкости по нефти для фракции  $8\div 12,5$  мм в 4 раза превышает нефтеемкость частиц с размером менее 0,5 мм.

Следует учитывать, что сорбция нефтепродукта на ПУ-Я происходит в основном за счет действия капиллярных сил и при уменьшении фракции действие этих сил снижается вследствие снижения целостности пенной структуры. Для БАУ характерна обратная картина, так как в данном случае при уменьшении фракции происходит увеличение суммарной площади поверхности сорбента, и величина сорбционной емкости повышается.

Максимальная сорбционная емкость для БАУ составила 3,5 г/г при размере частиц менее 0,5 мм. Последующие значения сорбционной емкости по нефти изменялись в диапазоне от 3,5 г/г до 2,5 г/г, где минимальное значение достигается для фракции  $2\div 4$  мм.

Сорбция по более легким нефтепродуктам (ДТ и бензин Аи-95) имеет схожий вид зависимостей.

По результатам проведенного исследования показано, что для ПУ-Я максимальное значение сорбционной емкости для фракции  $8\div 12,5$  мм по ДТ составило 29,1 г/г, а минимальное – 4 г/г для частиц, размер которых менее 0,5 мм (Рис. 8). Начиная с фракции  $2\div 4$  мм, сорбционная способность ПУ-Я уменьшается приблизительно в 1,6 раза от первоначального значения, это связано с тем, что действие капиллярных сил снижается.

Наибольшее значение сорбционной емкости для БАУ по ДТ составило 2,7 г/г для фракции  $<0,5$ . Вследствие уменьшения фракции, сорбция увеличивается незначительно и для частиц  $2\div 4$  мм показатель нефтеемкости равен 2,1 г/г. Стоит отметить, что сорбционная емкость ПУ-Я превосходит БАУ более чем в 10 раз.

В ходе измерения сорбционной емкости по бензину максимальное значение сорбции для ПУ-Я составило 15 г/г. При дальнейшем уменьшении фракционного состава наблюдается резкое уменьшение емкости. Для частиц с размером  $8\div 12,5$  мм максимальная сорбционная емкость составляет 15 г/г, в то время как минимальное значение – 3,4 г/г.

Сорбция бензина на БАУ, по мере уменьшения фракции, линейно увеличивалась в пределах от 2,1 г/г до 2,8 г/г. Стоит отметить, что чем меньше плотность сорбируемого нефтепродукта, тем, соответственно, меньше значение нефтеемкости.

Исследование сорбционной способности показало, что наибольшей емкостью по трем различным нефтепродуктам обладает ПУ-Я. Однако следует учесть, что значения нефтеемкостей отличны друг от друга. Максимальная сорбция ПУ-Я наблюдается по ДТ для фракции  $8 \div 12,5$  мм, в то время как для БАУ максимум, равный 3,5 г/г, достигается при сорбции нефти для размера частиц менее 0,5 мм.

Для имитации морской воды в  $1000 \text{ см}^3$  дистиллированной воды растворяли 17 г морской соли, при этом плотность воды увеличивалась с 997 до  $1027 \text{ кг/м}^3$ , что соответствует концентрации соли поверхностного слоя воды Черного моря. Показано, что увеличение плотности воды приводит к возрастанию сорбционной способности ПУ-Я (таблица 14).

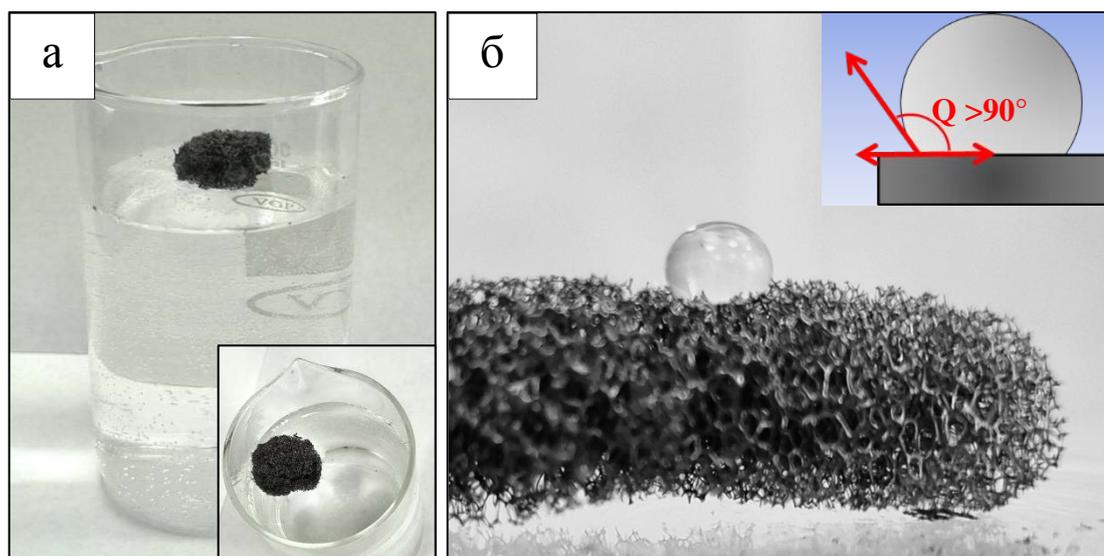


Рисунок 4.2. (а) Фрагмент ПУ-Я на поверхности воды; (б) капля воды на поверхности ПУ-Я

Гидрофобность поверхности ПУ-Я и ее низкая смачиваемость (межфазный угол  $\theta$  между поверхностью ПУ-Я и каплей воды превышает  $90^\circ$ ) (рис. 4.2.) обеспечивают высокую плавучесть (в течение 30 дней) ПУ-Я с сорбированным нефтепродуктом.

### Утилизация нефтепродуктов. Регенерация сорбента

В процессе завершения исследования сорбционной способности ставится вопрос об утилизации нефтепродуктов и насыщенных ими сорбентов. Термостойкость данного образца в дальнейшем может быть использована при утилизации нефти методом сжигания, при этом в случае нагрева нефтенасыщенного сорбента до 500°C будет происходить одновременно как сжигание нефти, так и регенерация сорбента. Потеря массы в результате высокотемпературного нагрева в присутствии воздуха происходит после 540°C. Таким образом, в качестве одного из вариантов утилизации было предложено сжигание нефтенасыщенного сорбента в кварцевой капсуле в высокотемпературной печи при температурах 500°C и 850°C.

Время сжигания на открытом воздухе составило 20 минут, точкой прекращения горения считалось полное отсутствие газообразования.

С целью получения информации о том, какое количество продуктов сгорания образуется при утилизации нефтенасыщенного сорбента, было исследовано сжигание нефтепродуктов при температурах 500°C и 850°C (таблица 15).

Таблица 15

Утилизация нефтепродуктов при температурах 500°C и 850°C

Образец нефтепродукта	Несгораемый остаток, %	Несгораемый остаток, %
	850°C	500°C
Нефть	0,8	1
ДТ	0	0
Бензин (АИ-95)	0	0

В результате проведенного исследования, было отмечено, что наблюдаемый остаток от продуктов сгорания нефти при температуре 500°C составляет приблизительно 1%. Дизельное топливо и бензин полностью сгорают без образования несгораемого остатка.

Также, исходя из полученных данных, показано, что бензин и ДТ при 850°С утилизируются полностью, выход остаточных продуктов составляет 0%. При сжигании сырой нефти наблюдается образование кокса, содержание которого равно 0,8 %.

При температуре 850°С ПУ-Я был полностью утилизирован вместе с нефтепродуктами. В результате сжигания нефти и сорбента образовывалась зола, ее значение составляло менее 1%. Наличие золы обусловлено природой нефти, сырая нефть в своем составе содержит соли различных металлов, которые впоследствии удаляются в ходе переработки и очистки нефтепродуктов. Также, было установлено, что при температуре 850°С бензин и ДТ утилизируются полностью без образования сажи и золы.

При утилизации сорбентов, насыщенных нефтепродуктами, при температуре 500°С было установлено, что они не сгорают и не теряют свою массу. Сорбент не изменяет свой объем, при этом увеличивает свою массу (0,5%) за счет осаждения на поверхности сорбента остатков продуктов сгорания от нефти.

При сжигании ДТ и бензина масса образца осталась неизменной.

Таким образом, при сжигании нефтепродуктов при температуре 500°С, легкие углеводороды улетучиваются, а тяжелые и продукты сгорания остаются. Они скапливаются на поверхности сорбента, тем самым увеличивая его массу и повышая прочность. Стоит отметить, что термически обработанный сорбент изменяет свой цвет - становится темнее в результате осаждения на нем продуктов сгорания нефти.

Экспериментальным путем было установлено, что после четырех циклов регенераций при температуре 500°С сорбент сохраняет свои сорбционные способности и каркасную структуру.

Отмечено, что прирост массы сорбента после 4-х регенераций составил 1% от первоначальной массы. Это связано с тем, что, по-видимому, при сжигании нефти часть ее остается на поверхности сорбента в виде кокса. Данное утверждение было подтверждено с помощью электронной сканирующей микроскопии (рис. 4.3.). В результате было установлено, что при регенерации

сорбента наблюдается значительное изменение морфологии углеродного материала.

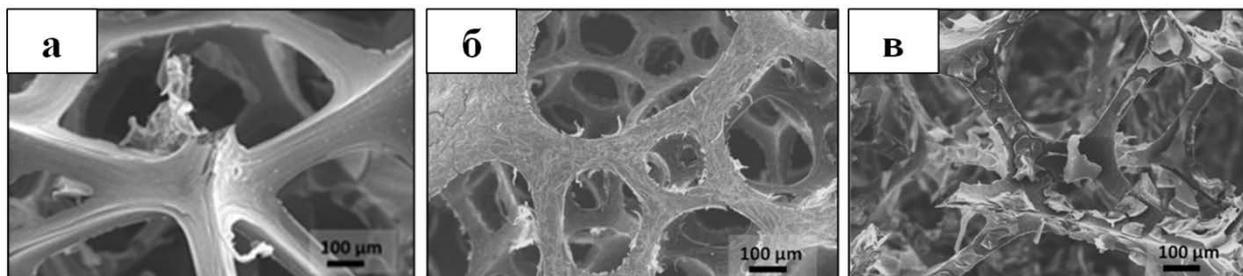


Рисунок 4.3. а- строение исходного ячеистого углерода. б- строение ПУ-Я после четырех пропиток ДТ; в- строение ПУ-Я после четырех пропиток сырой нефтью.

После четырех циклов пропитка-регенерация, можно отметить образование несгораемого остатка, который представлял собой небольшие пластинчатые структуры, расположенные по всей поверхности сорбента (рис. 4.3. в). Наличие данных структур и обуславливает увеличение массы сорбента после регенерации.

Однако учитывая, что суммарная доля данных структур составляет около 1 масс.%, их наличие не будет препятствовать дальнейшей сорбции нефтепродукта в последующих циклах пропитка-регенерация.

#### **4.2. ПУ-Я из углеводородсодержащей технической смеси и оценка его сорбционных свойств**

В результате ранее проведённых исследований было установлено, что жидкие продукты пиролиза пропан-бутановой смеси, которые служат предшественником в получении ячеистого пеноуглерода, представляют собой смесь углеводородов, содержащих 95 мас.% углерода и 4 мас.% водорода. Исследование с помощью хромато-масс-спектрометрии и структурно-группового анализа показало, что синтезируемые полициклические ароматические соединения имеют широкий диапазон температур кипения от 200 и выше 400°C, а усреднённая молекула данных продуктов содержит приблизительно двадцать атомов углерода, которые образуют многоядерные структуры, включая пять ароматических колец.

Основываясь на полученных данных, были выбраны образцы технических продуктов с высокой долей содержания ароматических структур: пиролизная смола (ПС), сырье коксохимическое (СК), газойль каталитический (КГ) и каменноугольный пек (КУП). Зольность у технических продуктов ПС, СК, КГ составляет 0%, каменноугольный пек характеризуется значением зольности 0,31%, что так же характеризует данный продукт как низкозольный.

Все образцы имеют близкий элементный состав с высоким соотношением С:Н, которое увеличивается с 1,16 (газойль каталитический) до 1,97 (каменноугольный пек), при этом газойль каталитический, каменноугольный пек и сырье коксохимическое содержат атомы азота и серы (таблица 17).

Таблица 17.

Элементный анализ (мас.%) технических продуктов.

Элемент	ПС	КУП	КГ	СК
С	93,17±0,79	91,39±0,01	91,77±1,4	93,86±0,3
Н	6,40±0,03	3,86±0,01	6,61±0,7	4,57±0,1
N	-	1,48±0,07	0,08±0,01	0,69±0,04
S	-	0,89±0,05	1,54±0,3	0,88±0,09
С:Н (at)	1,21	1,97	1,16	1,71

Сравнение данных, полученных методом хромато-масс-спектрометрии, для технологических продуктов, показало, что они имеют близкий, но не идентичный компонентный состав (рис. 4.4.). При этом отмечено, что вспенивание данных продуктов путем нагрева на воздухе при атмосферном давлении и без специальных добавок не приводит к образованию ажурной сетчатой структуры (рис. 4.5.).

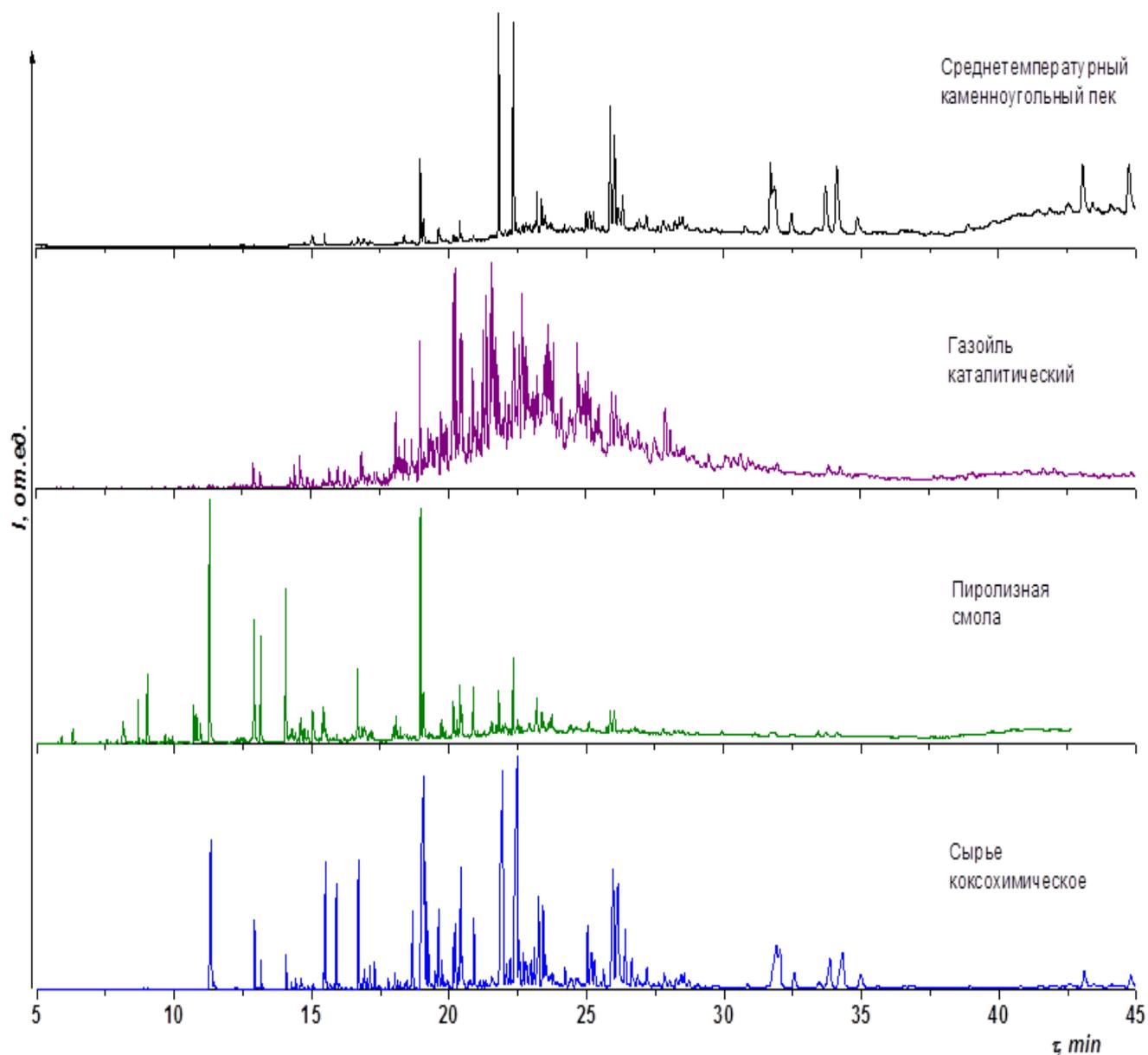


Рисунок 4.4. Суммарные ионные хроматограммы каменноугольного пека, газойля каталитического, смолы пиролиза, сырья коксохимического.

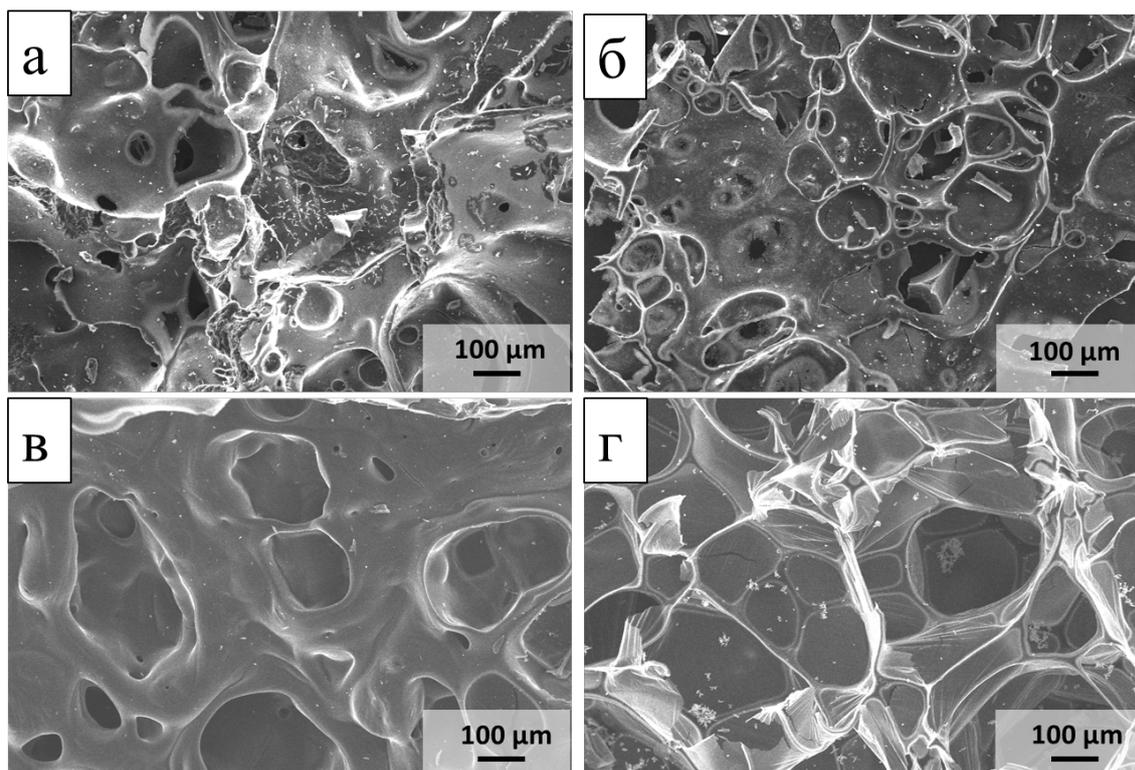


Рисунок 4.5. СЭМ изображения углеродных материалов полученных вспениванием (а)-каменноугольного пека, (б)-газоля каталитического, (в)-смолы пиролиза, (г)-сырья коксохимического.

Согласно как литературным, так и полученным ранее данным, для устойчивого пенообразования необходима потеря массы ~30 мас.%. Было отмечено, что вспенивание СК, КГ, ПС происходит с потерей массы от 99,5 до 91,8 мас.% соответственно, что является свидетельством недостатка тяжелых “каркасообразующих” соединений. В образце каменноугольного пека потеря массы составляет 63 мас.%, следовательно, было сделано предположение, что данному материалу не хватает газообразователя.

Для формирования устойчивой конструкционной углеродной пены было произведено смешение каменноугольного пека с каждым из трех образцов технических продуктов. В результате подобраны оптимальные соотношения смесей технических продуктов, при вспенивании которых происходит образование пеноуглерода:

КУП/ПС – 80/20

КУП/КГ – 70/30

КУП/КС – 70/30

КУП/КГ – 70/30

Полученные в результате вспенивания углеродные материалы представлены на рис. 4.6.

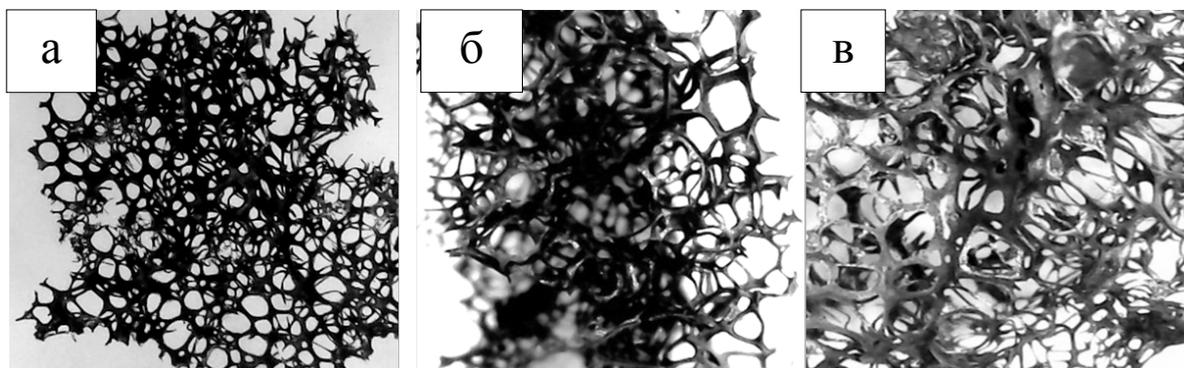


Рисунок 4.6. Изображения углеродных материалов (ПУ-Т), полученных на основе: (а)- смеси КУП/ПС 80/20, (б)- смеси КУП/КГ 70/30, (в)- смеси КУП/КС 70/30.

Образцы, представленные на рис. 4.6., характеризуются потерей массы 29-30% и открыто ячеистым строением. Насыпная плотность данных материалов составляет от 0,03 до 0,036 г/см<sup>3</sup>, что немного превышает значение насыпной плотности ПУ-Я, полученного из ЖПП (0,02 г/см<sup>3</sup>).

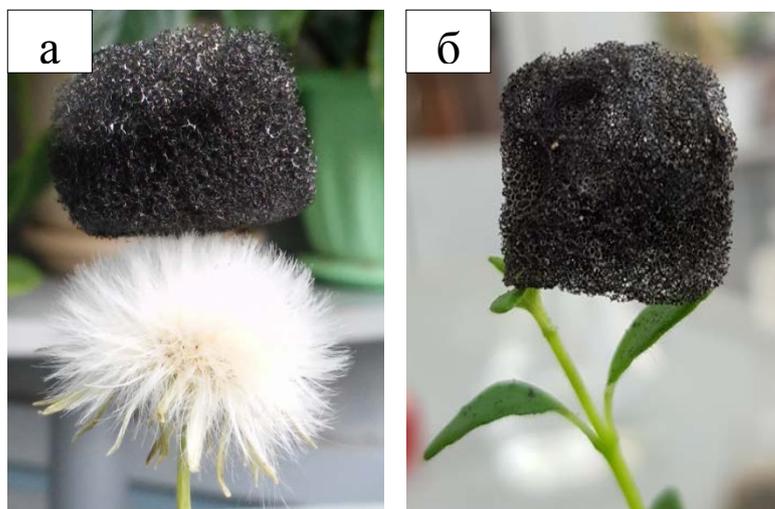


Рисунок 4.7. Ячеистый пеноуглерод, полученный на основе: (а)- жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси, (б)- смеси: среднетемпературный каменноугольный пек и пиролизная смола в соотношении 80/20.

Исследование сорбционных свойств ПУ-Т, полученных из технической смеси: среднетемпературный каменноугольный пек и пиролизная смола в соотношении 80:20

В работе был получен сорбент на основе смеси каменноугольного пека и пиролизных смол в соотношении 80:20. Оценка сорбционных свойств проводилась по аналогии с пунктом 4.1. и в результате получены данные, представленные в таблице 18.

Таблица 18.

Сорбционная способность ПУ-Т для нефтепродуктов в пресной и морской воде

Фракция, мм	Сорбционная емкость, г•г <sup>-1</sup>					
	Нефть		Дизель		Бензин	
	Пресная вода	Морская вода	Пресная вода	Морская вода	Пресная вода	Морская вода
8÷12,5	17,6	19,4	20,3	23,8	14,1	16,9
4÷8	12,8	14,1	18,5	21,4	10,9	11,2
2÷4	8,8	9,5	12,9	15,3	9,1	9,6
1÷2	5,7	6,1	7,8	8,6	7,2	8,3
0,5÷1	5,5	5,8	6,8	7,2	6,1	6,0
<0,5	4,4	4,6	5,0	5,3	4,3	4,5

Таким образом, показано, что на основе технических продуктов можно получить эффективный сорбент для нефтепродуктов, который обладает нефтеемкостью от 4,4 до 20 г/г, легко собирается с водной поверхности, а так же обладает высокой плавучестью в нефтенасыщенном состоянии.

Сравнение сорбционных свойств с углеродными пенами на основе природного и синтетического сырья показало, что, несмотря на близкие показатели по нефтеемкости для отдельных материалов (терморасширенный графит - 20 г/г), технологический процесс синтеза подобных сорбентов связан с

использованием жестких условий, а также концентрированных кислот и органических растворителей (таблица 16).

Таблица 16.

Сравнение различных пеноуглеродных сорбирующих материалов

Сырье	Особенности получения сорбента	Стратегия извлечения нефтепрод-ов	Регенерация / экологическая безопасность сорбента	Сорбционная емкость по нефти г/г
Пропан/бутановая смесь	Использование углеводов.сырье	Сжигание	Регенерируемый / Безопасен	15÷30 (по отношению к различным нефтепродуктам)
Терморасширенный графит [121-122]	Использование конц. кислот (хлорная, азотная, фосфорная).	Не извлекаемый	Не регенерируемый / Безопасен	6÷20 (нефть)
<b>Биомасса</b>				
Сахароза [123]	Использование полимеров, орг. растворителей, добавление вспенивателя	Сжигание	Регенерируемый при T=250-300°C / Безопасен	4,5(нефть)
Лигнин [124]	Экстракция органическими растворителями, использование окислителя	Сжигание	Регенерируемый / Регенерируемый при T=250°C / Безопасен	7,8 (дизельное топливо)
<b>Полимеры</b>				
Полиэтилен [125]	Использование сложного оборудования (вакуумная печь горячего прессования, двухшнековый экструдер, камера высокого давления)	Дистилляция	Регенерируемый / Опасность не определена	2,8 - 7,2 (по отношению к различным маслам и органическим растворителям)
Полистирол [126]	Использование органических растворителей, коричной кислоты и добавки углеродных нанотрубок.	Экстракция	Регенерируемый / Опасность не определена	27,8 (дизельное топливо)

Как видно из представленных данных, сорбент получаемый из пропан-бутановой смеси выгодно отличается от других материалов с точки зрения экологичности, экономичности и эффективности использования.

#### 4.3. Оценка каталитических свойств палладиевых катализаторов на основе ПУ-Я в реакции гидрирования бутиндиола

При гидрировании ацетиленовых соединений с целью получения алкенов, (как пример реакции, где целевым является промежуточный продукт превращений), уменьшение времени контакта продуктов реакции с поверхностью катализатора при увеличении скорости потока и/или использовании непористых поверхностей позволяет увеличить селективность реакции. Поэтому открыто ячеистый пеноуглерод с непористой структурой каркаса может рассматриваться как перспективный носитель для такого типа реакций. В данной работе была исследована реакция жидкофазного гидрирования бутиндиола. Синтез палладиевого катализатора выполняли с использованием ПУ-Я в форме цилиндра высотой 20 мм и диаметром 10 мм (рис.4.8. а), который был предварительно модифицирован продуктами пиролиза пропан-бутановой смеси для увеличения его прочности ПУ-Я-3.

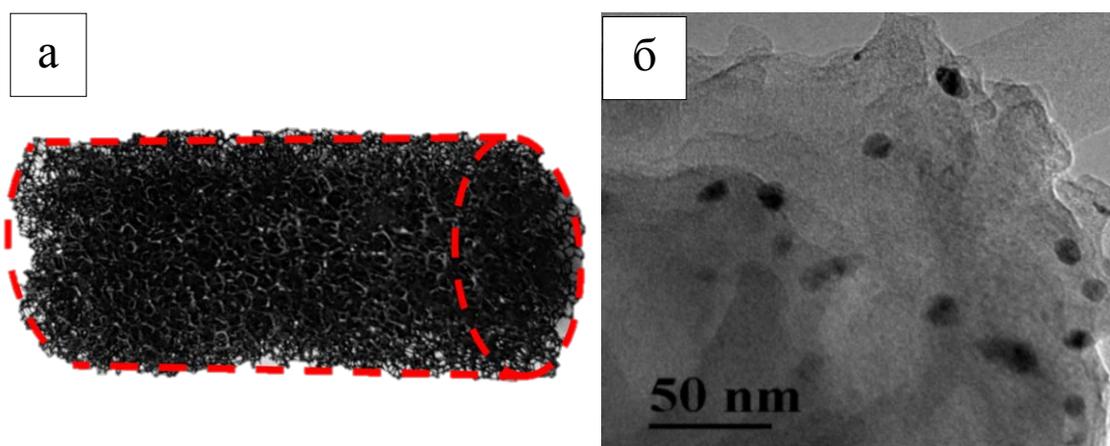


Рисунок 4.8. (а) -ПУ-Я-3 в форме цилиндра, (б) - ПЭМ изображение частиц палладия, находящихся на поверхности ПУ-Я-3, полученных из Pd-ПГК.

Палладий на непористую поверхность наносили посредством осаждения полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) с их последующим жидкофазным восстановлением. Это позволило получить однородные частицы палладия размером 8 нм, равномерно распределенные на поверхности (Рис. 4.8. б). В качестве катализатора сравнения использовался пористый углеродный материал (наноглобулярный углерод П514,  $S_{\text{БЭТ}}=45 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

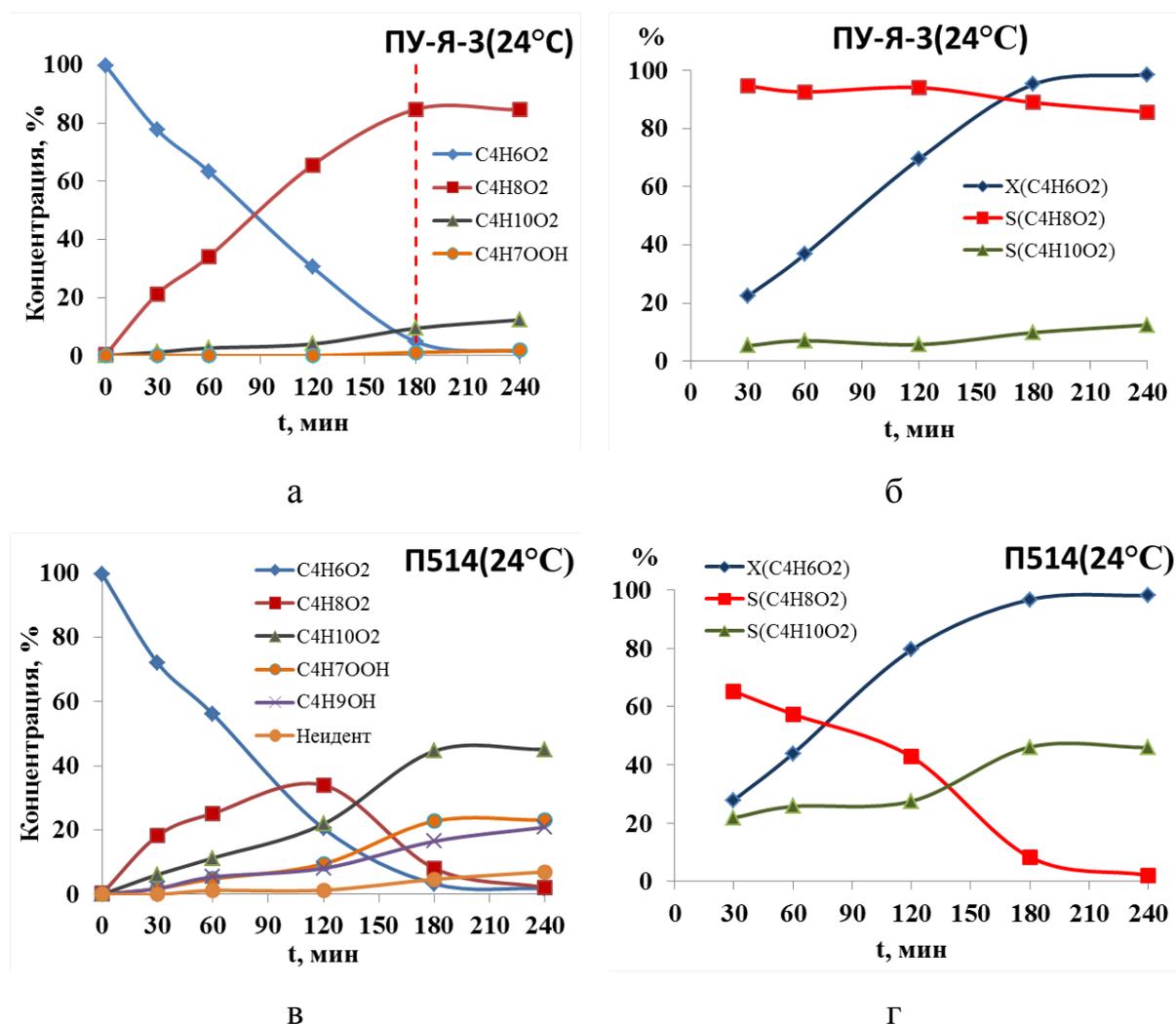


Рисунок 4.9. Изменение концентраций (а, в) и селективности (б, г) основных продуктов реакции во времени при гидрировании 1,4-бутиндиола ( $T=24^\circ\text{C}$ ) для образцов: а, б - 0,5%Pd/ПУ-Я, в, г- 0,5%Pd/П514.

Данные рис. 4.9.а демонстрируют, что концентрация 1,4-бутиндиола при температуре процесса  $24^\circ\text{C}$  линейно падает в течение первых 180 минут со скоростью  $17,7 \text{ моль}_{\text{БД}} \cdot \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ , при этом концентрация целевого продукта в данных условиях возрастает, достигая значения 85,5% (рис. 4.9.а). Образец

0,5%Pd/ ПУ-3 продемонстрировал высокую селективность по целевому продукту, величина которой достигает 90%. Увеличение продолжительности процесса более 3х часов приводит к росту концентрации бутандиола за счет протекания реакции полного гидрирования.

Катализатор сравнения, испытанный с аналогичных условиях, также показал линейное падение концентрации 1,4-бутиндиола (рис.4.9. в, г), однако максимум содержания 1,4-бутендиола в смеси составляет 34% на 120 минуте эксперимента. Увеличение времени эксперимента (более 2х часов) приводит к резкому падению селективности за счет образования вторичных продуктов гидрирования.

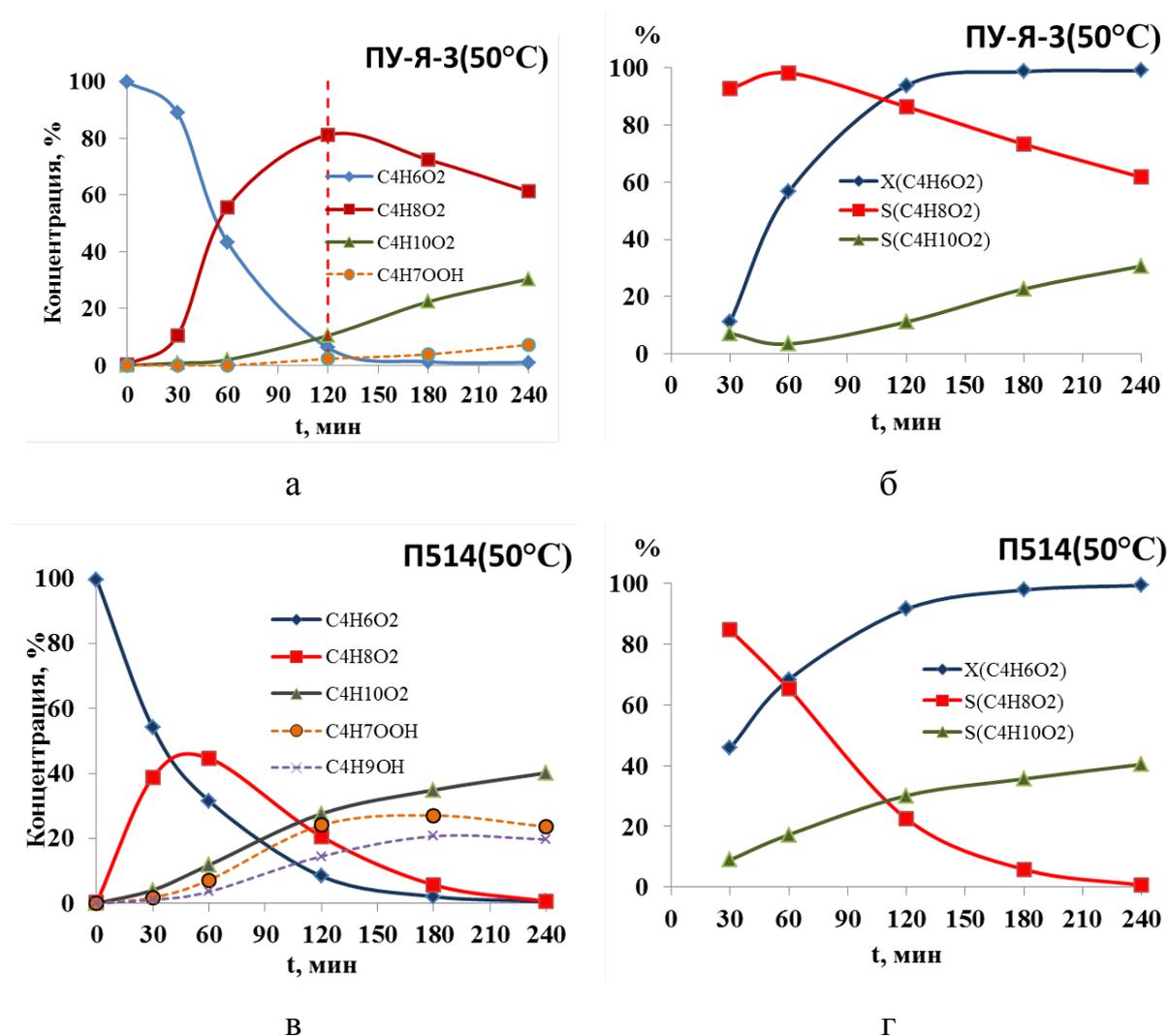


Рисунок 4.10. Изменение концентраций (а, в) и селективности (б, г) основных продуктов реакции во времени при гидрировании 1,4-бутиндиола (T=50°C) для образцов: а, б - 0,5%Pd/ ПУ-Я, в, г- 0,5%Pd/П514.

Повышение температуры процесса до 50°C приводит к возрастанию скорости реакции на начальном участке в три раза ( $55,8 \text{ моль}_{\text{БД}} \cdot \text{моль}_{\text{Pd}}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ ), таким образом, конверсия, сопоставимая с процессом, протекающим при температуре 24 °С и составляющая >90%, достигается на 60 минут раньше (рис. 4.10. а, б).

Катализатор сравнения (рис. 4.10. в, г) в данных условиях показал более низкую селективностью по целевому продукту ~45% и широкий спектр продуктов гидрирования: 1,4-бутандиол ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), бутанол-1 ( $\text{C}_4\text{H}_7\text{OОН}$ ), 2-гидрокситетрагидрофуран ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{ОН}$ ) (рис. 4.10. в).

Так же необходимо отметить, что использование в качестве носителя катализатора ПУ-Я позволяет исключить стадию фильтрования и легко отделять его от продуктов реакции, в отличие от П514 (Рис. 4.11. а), что важно как в процессах регенерации, так и при проведении многоцикловых экспериментов.

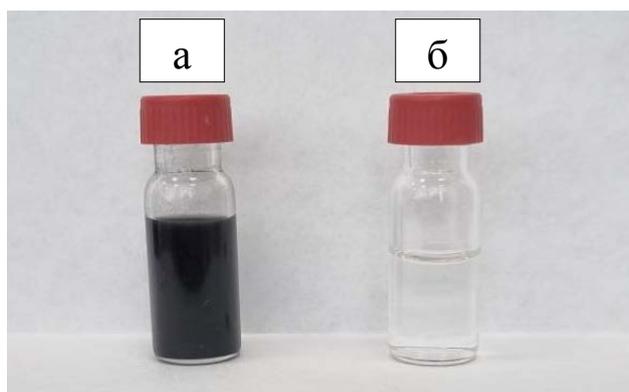


Рисунок 4.11. Вид реакционной смеси после гидрирования при использовании (а)- 0,5%Pd/П5140, (б) -5%Pd/ ПУ-Я.

Изучение возможности дезактивации используемого катализатора было осуществлено в многоцикловом эксперименте (0,5%Pd/ПУ-Я). В результате проведенных исследований существенных различий в значениях селективности и величинах конверсии выявлено не было (рис.4.12.).

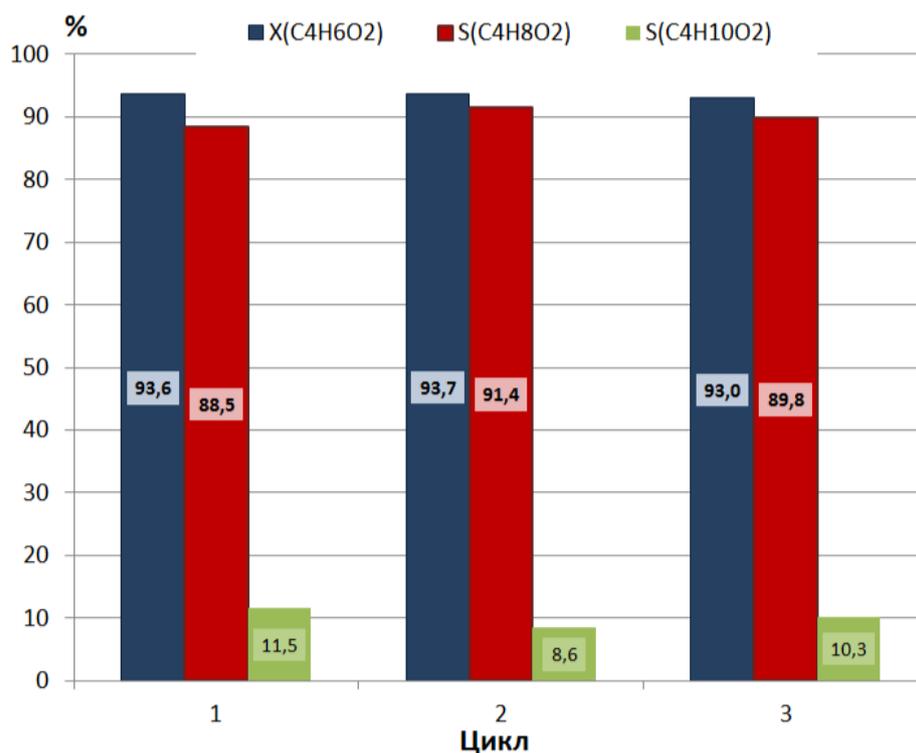


Рисунок 4.12. Влияние повторного использования катализатора (без промежуточной регенерации) на конверсию 1,4-бутиндиола и селективность образования основных продуктов гидрирования.

Многоцикловый эксперимент, проведенный в выбранных оптимальных условиях реакции ( $T=50^{\circ}\text{C}$ , 2 ч), показал неизменность каталитических характеристик ( $x=93-93,7\%$ ,  $S=88,5-91,4\%$ ) в трех каталитических циклах без проведения промежуточных стадий регенерации.

## ВЫВОДЫ

1. Разработан новый двухстадийный метод получения пеноуглерода ячеистой структуры из углеводородных газов: на первой стадии – пиролиз с конденсацией жидких продуктов, на второй – их высокотемпературное вспенивание с формированием углерода ячеистой структуры. Показано, что оптимальными параметрами пиролиза для максимального выхода ЖПП являются: соотношение пропан:бутан 4:1, соотношение углеводородный: инертный (азот) газ 0,7: 0,3, температура 850°C. Установлено, что ЖПП преимущественно (72 мас.%) представлены полиароматическими структурами, усредненная молекула которых содержит около двадцати атомов углерода, образующих многоядерную (семь циклов) структуру с пятью ароматическими кольцами. Показано, что состав ЖПП может изменяться со временем, формируя ароматические асфальтеноподобные слои мезофазы - предшественник ПУ-Я. Структура ПУ-Я образуется вследствие протекания процессов вспенивания и карбонизации при 850°C без добавления соединений-вспенивателей.

2. Установлено, что полученный материал представляет собой полиэдрическую углеродную пену, где гранями выступают углеродные каналы толщиной 60-150 мкм, соединяющиеся в узлах, расстояние между которыми составляет 75-600 мкм. Ячеистый пеноуглерод имеет непористый каркас, и его структура типична для углеродных материалов с низкой упорядоченностью графеновых слоев. Межплоскостное расстояние ( $d_{002}$ ) равно 0,365 нм, продольный размер структурных элементов ( $L_a$ ) - 6,1 нм, а толщина пакета слоев ( $L_c$ ) - 1,9 нм. Показана возможность изменения химического состава ПУ-Я при окислительной обработке и развития его геометрической поверхности при газофазном модифицировании.

3. Разработан метод получения ячеистого пеноуглерода из смеси технических продуктов с высоким содержанием ароматических структур (каменноугольный пек / пиролизная смола, сырье коксохимическое, газойль каталитический). Показана эффективность использования ПУ-Я в качестве сорбента для удаления нефти и светлых нефтепродуктов с поверхности воды. Уникальными свойствами

полученных материалов являются низкая плотность ( $0,02-0,03 \text{ г/см}^3$ ), высокая нефтеемкость (20 г/г) и возможность окислительной регенерации.

4. Впервые получен палладиевый катализатор на основе ПУ-Я, который показал высокую селективность (90%) образования целевого продукта бутендиола при 95% конверсии бутиндиола в жидкофазном гидрировании и возможность его многократного использования без промежуточной регенерации.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Патент 2287495 РФ. Композиционная смесь для получения гранулированного пеностекла / Помилуиков О.В., Бурый А.А., Калейчик Б.С., Нагибин Г.Е., Колосова М.М. / 20.11.2006.
2. Пеностекло. Научные основы и технология / Минько Н.И., Пучка О.В., Бессмертный В.С., Мелконян Р.Г. – Воронеж: Изд-во: «Научная книга», 2008. – 167 с.
3. Rajak D. K. et al. An insight into metal based foams: processing, properties and applications // Applications of metallic foams. – 2020. – P. 21-37.
4. Liu P.S., Liang K.M. Preparation and corresponding structure of nickel foam // Materials Science and Technology. – 2020. – V.16. – I.5. – P. 575-578.
5. Papadopoulos D., Omar H., Stergioudi F., Tsipas S., Lefakis H., Michailidis N. A novel method for producing Al-foams and evaluation of their compression behavior // J. Porous Mater. – 2010. – V. 17. – P.773-777.
6. Banhart J. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams // Prog. Mater Sci. – 2001. –V.46. - P.559-632.
7. Paulin I., Sustarsic B., Kevorkijan V., Skapin S.D., Jenko M. Synthesis of aluminium foams by the powder metallurgy process: Compacting of precursors // Mater. Tehnol. – 2011. – V. 45. – P.13-19.
8. Daoud A., Abou El-khair M.T., Abdel-Aziz M., Rohatgi P. Fabrication, microstructure and compressive behavior of ZC63 Mg–microballoon foam composites // Compos. Sci. Technol. – 2007. – V.67. – P.1842-1853.
9. Gama N., Ferreira A., Barros-Timmons A. Polyurethane Foams: Past, Present, and Future // Materials. - 2018. – V.11(10). – P.1841.
10. Suleman S., Khan S.M., Gull N., Aleem W., Shafiq M., Jamil T. A comprehensive short review on polyurethane foam // International Journal of Innovation and Scientific Research. – 2014. - V.12. - N.1. – P.165-169.
11. Pavan M. Paraskar, Mayur S. Prabhudesai, Vinod M. Hatkar, Ravindra D. Kulkarni. Vegetable oil based polyurethane coatings – A sustainable approach: A review // Progress in Organic Coatings. – 2021. – V.156. - 106267.

12. Alagi, P., Hong, S.C. Vegetable oil-based polyols for sustainable polyurethanes // *Macromol. Res.* – 2015. – V.23. – P.1079–1086.
13. Li B., Wang Y., Mahmood N., Yuan Z., Schmidt J., Xu, C. Preparation of bio-based phenol formaldehyde foams using depolymerized hydrolysis lignin // *Industrial Crops and Products.* – 2017. V.97. – P.409–416.
14. Фенелонов В.Б. / Пористый углерод: Новосибирск: 1995 - 518с. (37 страница)
15. Choi S., Sankar B. V. Fracture Toughness of Carbon Foam // *Compos. Mater.* – 2003. – V.37. – P.2101-2116.
16. Yu M., Ao X., Chen Q. Fabrication of ultralight reticulated carbon foams for thermal insulation from raffinate pitch of low- temperature coal tar // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* – 2022. – 105494.
17. Sihn S., Rice B.P. Sandwich construction with carbon foam core materials // *J Compos Mater.* – 2003. – V.37. – P.1319-1336.
18. В. Л. Скрябин, В. М. Ладейщиков, А. С. Денисов, А. Ю. Фукалов. Замещение дефектов губчатой кости высокопористым ячеистым углеродом при переломах мыщелков большеберцовой кости // *Клинические исследования.* – 2010. Т.27. - № 1. – С.5-10.
19. Charara Y., Ramsey C., Townsend L. SU-NH-AUD C-02: Carbon Foam Collimators for Proton Therapy // *Medical Physics.* – 2008. – V. 34. – I.6. – P.2848-2865.
20. Liu L., Chen S., Xue Z., Zhang Z., Qiao X., Nie Z., Wang, T. (2018). Bacterial capture efficiency in fluid bloodstream improved by bendable nanowires // *Nature Communications.* – 2018. – V.9. - I.1. – P.1-10.
21. Li J., Wang X., Lin Z., Xu N., Li X., Liang J., Zhu, J. Over 10 kg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> Evaporation Rate Enabled by a 3D Interconnected Porous Carbon Foam // *Joule.* – 2020. – V.4. – I.4. – P. 928-937.
22. Qian X., Ren M., Yue D., Zhu Y., Han Y., Bian Z., Zhao Y. Mesoporous TiO<sub>2</sub> films coated on carbon foam based on waste polyurethane for enhanced photocatalytic oxidation of VOCs // *Appl. Catal. B.* – 2017. – V. 212. – P.1-6.

23. US Patent 7785712B2. Carbon foam structural insulated panel / Miller D.J., Lewis I.C., Mercuri R.A./ Graftech International Holdings Inc; 03.07.2007.
24. Liu X.-S., Fu Q.-G., Zhang J.-P., Tong M.-D., Ma W.-H. Design of a novel all-carbon multi-layer structure with excellent thermal protection performance based on carbon/carbon composites and carbon foam // *Ceramics International*. – 2020. – V.46. – I.18. – P.28887-28893.
25. Alifanov O.M., Budnik S.A., Nenarokomov A.V., Salosina, M.O. Design of thermal protection based on open cell carbon foam structure optimization // *Applied Thermal Engineering*. – 2020. – V.173. - 115252.
26. Zhang P., Tian R., Cao M., Feng Y., Yao, J. Embedding  $\text{Co}_9\text{S}_8$  nanoparticles into porous carbon foam with high flexibility and enhanced lithium ion storage // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2020. – V.863. - 114062.
27. Yang Z., Xie L., Chen Y., Xue T., Ma B., Zhang K., Wei, J. Effective boron doping in three-dimensional nitrogen-containing carbon foam with mesoporous structure for enhanced all-solid-state supercapacitor performance // *Applied Surface Science*. – 2019. – V.493. – N.1. - P. 1205-1214.
28. Sun L., Fu Q., Pan, C.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  embedded 3D multi-heteroatom codoped carbon sheets/carbon foams composites for high-performance flexible supercapacitors // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – V.849. - 156666.
29. Lee C.-G., Song M.-K., Ryu J.-C., Park C., Choi J.-W., Lee S.-H. Application of carbon foam for heavy metal removal from industrial plating wastewater and toxicity evaluation of the adsorbent // *Chemosphere*. – 2016. - V.153. - P.1-9.
30. Lee C.-G., Jeon J.-W., Hwang M.-J., Ahn K.-H., Park C., Choi J.-W., Lee S.-H. Lead and copper removal from aqueous solutions using carbon foam derived from phenol resin // *Chemosphere*. – 2015. - V.130. - P. 59-65.
31. Ruan S., Shi M., Huang H., Xia Y., Zhang J., Gan Y., Xia X., He X., Zhang W. An innovative design of integrative polyaniline/carbon foam flexible electrode material with improved electrochemical performance // *Materials Today Chemistry*. – 2023. - V.29. – 101435.

32. Grujicic M., Pandurangan B., Zhao C.L., Biggers S.B., Morgan D.R. Hypervelocity impact resistance of reinforced carbon-carbon/carbon-foam thermal protection systems // *Applied Surface Science*. – 2006. - V.252. – I.14. - P.5035-5050.
33. Amaral-Labat G., Gourdon E., Fierro V., Pizzi A., Celzard A.. Acoustic properties of cellular vitreous carbon foams // *Carbon*. – 2013. - V.58. - P. 76-86.
34. Bao Y., Zhan L., Wang C., Wang Y., Yang G., Yang J., Ling L. Synthesis of carbon nanofiber/carbon-foam composite for catalyst support in gas-phase catalytic reactions // *New Carbon Materials*. - 2011. – V.26. I.5. – P.341–346.
35. Zhang R., He S., Lu Y., Chen W. Fe, Co, N-functionalized carbon nanotubes in situ grown on 3D porous N-doped carbon foams as a noble metal-free catalyst for oxygen reduction // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. V.3. –I.7. – P.3559–3567.
36. Velasco L.F., Tsyntsarski B., Petrova B., Budinova T., Petrov N., Parra J.B., Ania, C.O. Carbon foams as catalyst supports for phenol photodegradation // *Journal of Hazardous Materials*. - 2010. – V.184. – P.843–848.
37. Ye J., Zhou M., Le Y., Cheng B., Yu J. Three-dimensional carbon foam supported MnO<sub>2</sub>/Pt for rapid capture and catalytic oxidation of formaldehyde at room temperature // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2020. – V.267. - 118689.
38. Fricke and A. Emmerling, “Aerogels—Preparation, properties, applications,” 1992, pp. 37–87.
39. Ye S., Feng J. Self-Assembled Three-Dimensional Hierarchical Graphene/Polypyrrole Nanotube Hybrid Aerogel and Its Application for Supercapacitors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2014. – V.6. – I.12. – P.9671-9679.
40. Ye S., Feng J., Wu P. Deposition of three-dimensional graphene aerogel on nickel foam as a binder-free supercapacitor electrode // *ACS Applied Materials & Interfaces*. - 2013. – V.5. – I.15. – P.7122-7129.
41. Zhang Q., Hao M., Xu X., Xiong G., Li H., Fisher, T.S. (2017). Flyweight 3D Graphene Scaffolds with Microinterface Barrier-Derived Tunable Thermal

Insulation and Flame Retardancy // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – V.9. – I.16. – P.14232-14241.

42. Mao S., Yu K., Chang J., Steeber D.A., Ocola L.E., Chen J. Direct Growth of Vertically-oriented Graphene for Field-Effect Transistor Biosensor // Scientific Reports. – 2013. – V.3. – P.1-6.

43. Wang T., Wang L., Wu D., Xia W., Zhao H., Jia D. Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene hydrogels using amino acids with different acidities as doping agents // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V.2. – I.22. – P.8352-8361.

44. Liang Q., Luo H., Geng J., Chen J. (2018). Facile one-pot preparation of nitrogen-doped ultra-light graphene oxide aerogel and its prominent adsorption performance of Cr(VI) // Chemical Engineering Journal. – 2018. – V.338. – P.62–71.

45. Xie Y., Sheng X., Xie D., Liu Z., Zhang X., Zhong L. Fabricating graphene hydrogels with controllable pore structure via one-step chemical reduction process // Carbon. – 2016. – V.109. P.673-680.

46. Fang Q., Shen Y., Chen, B. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V.264. P.753-771.

47. Xu Y., Sheng K., Li C., Shi G. Self-Assembled Graphene Hydrogel via a One-Step Hydrothermal Process // ACS Nano. – 2010. – V.4. – I.7. – P.4324–4330.

48. De Silva K. K. H., Huang H.-H., Joshi R. K., Yoshimura M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants // Carbon. – V.119. P.190–199.

49. Guex L.G., Sacchi B., Peuvot K.F., Andersson R.L., Pourrahimi A.M., Ström, V., Olsson R.T. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry // Nanoscale. - 2017. – V.9. – I.27. – P.9562–9571.

50. Wakeland S., Martinez R., Grey J.K., Luhrs, C.C. Production of graphene from graphite oxide using urea as expansion–reduction agent / Carbon. - 2010. – V.48. – I.12. – P.3463–3470.

51. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón, J.M.D. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents / *Langmuir*. - 2008. – V.24. – I.19. – P.
52. Du W., Wu H., Chen H., Xu G., Li C. Graphene oxide in aqueous and nonaqueous media: dispersion behaviour and solution chemistry / *Carbon*. - 2020. – V.158. – P.568-579.
53. Guex L. G., Sacchi B., Peuvot K.F., Andersson, R.L., Pourrahimi, A.M., Ström V., Olsson R.T. Experimental review: chemical reduction of graphene oxide (GO) to reduced graphene oxide (rGO) by aqueous chemistry / *Nanoscale*. – 2017. V.9. – P.9562-9571.
54. Pham H.D., Pham V.H., Cuong T.V., Nguyen-Phan T.-D., Chung J.S., Shin E.W., Kim S. Synthesis of the chemically converted graphene xerogel with superior electrical conductivity / *Chemical Communications*. – 2011. – V.47. – P.9672-9674/
55. Zhang X., Sui Z., Xu B., Yue S., Luo Y., Zhan W., Liu B. Mechanically strong and highly conductive graphene aerogel and its use as electrodes for electrochemical power sources / *Journal of Materials Chemistry*. 2011. – V.21. – P.6494-6497.
56. Hu H., Zhao Z., Wan W., Gogotsi Y., Qiu J. Ultralight and Highly Compressible Graphene Aerogels / *Advanced Materials*. – 2013. – V.25. – P.2219–2223.
57. Saini V.K., Pinto M.L., Pires, J. Synthesis and adsorption properties of micro/mesoporous carbon-foams prepared from foam-shaped sacrificial templates / *Materials Chemistry and Physics*. - 2013. – V.1.38. – P.877–885.
58. US Patent 4025689A. Method for manufacture of graphitized hollow spheres and hollow spheres manufactured thereby. Kobayashi K., Ohmori S., Hasuda T., Shiraishi M., Arai S. / National Institute of Advanced Industrial Science and Technology AIST. 24.05.1994.
59. Sharma A., Pandey A., Patle V.K., Sharma N., Jain H., Khare A., Dwivedi N., Gupta G., Mondal D.P., Srivastava A.K., Kumar R, Sustainable lightweight multifunctional carbon foams derived from coal tar pitch using urea as a pore-forming agent // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023.- V.174. - 106145.

60. Lee J, Kim J, Hyeon T. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials // *Adv Materrials*. – 2006. – V.18. – P.2073–2094.
61. Meng W., D, X., Lin Z., Li W. Facile flame deposition of carbon coating onto Ni foam and the study of the derived carbon foam with high capacitive performance / *Surface and Coatings Technology*. - 2020. – V.401. - 126246.
62. Zhao P., Yao Q., Zhou G., Yan X., Li S., Dou X., Yang M. Green preparation of nonflammable carbonized asphalt-melamine sponges as recyclable oil absorbents / *Materials Chemistry and Physics*. - 2019. – V.226. – P.235-243.
63. Fan R., Zheng N., Sun Z. Enhanced photothermal conversion capability of melamine foam-derived carbon foam-based form-stable phase change composites / *Energy Conversion and Management*. – 2022. – V.263. - 115693.
64. Chen C., Kennel E.B., Stiller A.H., Stansberry P.G., Zondlo J.W. Carbon foam derived from various precursors / *Carbon*. - 2006. – V.44. – P.1535–1543.
65. Li S., Tian Y., Zhong Y., Yan X., Song Y., Guo Q., Liu L. Formation mechanism of carbon foams derived from mesophase pitch / *Carbon*. - 2011. – V.49. – P.618–624.
66. Wang M.-X., Wang C.-Y., Li Y.-L., Zhang, C.). The use of optical microscopy to detect the bubble shape of carbon foams / *Carbon*. – 2007. – V.45. – P.687–689.
67. Mehta R., Anderson D.P., Hager J.W. Graphitic open-celled carbon foams: processing and characterization / *Carbon*. - 2003. – V. 41. – P.2174–2176.
68. Wang Y., Min Z., Cao M., Xu D. Effect of heating conditions on pore structure and performance of carbon foams / *New Carbon Materials*. - 2009. –V.24. – P.321–326.
69. Li J., Wang C., Zhan L., Qiao W.-M., Liang X. Y., Ling L.-C. Carbon foams prepared by supercritical foaming method / *Carbon*. - 2009. – V.47. – P.1204–1206.
70. Li W., Zhang H., Li S. Fabrication and properties of boric acid modified carbon foam / *Materials Letters*. -2014. – V.137. – P.332–334.

71. Liu H., Li T., Wang X., Zhang W., Zhao T. Preparation and characterization of carbon foams with high mechanical strength using modified coal tar pitches / *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. - 2014. – V.110. – P.442–447.
72. Wang X., Zhong J., Wang Y., Yu M. A study of the properties of carbon foam reinforced by clay / *Carbon*. – 2006. – V.44. – P.1560–1564.
73. Wang Y., Li M., Zhao Z., Xu G., Ge Y., Wang S., Bai J. Preliminary exploration of the mechanism governing the cell structure variation of mesophase coal pitch/carbon black composite carbon foam. / *Diamond and Related Materials*. – 2023. – V.136. - 110077.
74. Narasimman R., Prabhakaran, K. Preparation of carbon foams with enhanced oxidation resistance by foaming molten sucrose using a boric acid blowing agent / *Carbon*. - 2013. – V.55. – P.305–312.
75. Zhang S., Liu M., Gan L., Wu F., Xu Z., Hao Z., Chen L. Synthesis of carbon foams with a high compressive strength from arylacetylene / *New Carbon Materials*. -2010. – V.25. – P.9–14.
76. Liu M., Gan L., Zhao F., Fan X., Xu H., Wu F., Chen, L. Carbon foams with high compressive strength derived from polyarylacetylene resin / *Carbon*. - 2007. – V.45. – P.3055–3057.
77. Wu X., Liu Y., Fang M., Mei L., Luo B. Preparation and characterization of carbon foams derived from aluminosilicate and phenolic resin / *Carbon*. - 2011. – V.49. – P.1782–1786.
78. Lei S., Guo Q., Shi J., Liu L. Preparation of phenolic-based carbon foam with controllable pore structure and high compressive strength / *Carbon*. - 2010. – V.48. – P.2644–2646.
79. Mehta R., Anderson D.P., Hager J.W. Graphitic open-celled carbon foams: processing and characterization / *Carbon*. - 2003. – V.41. – P.2174–2176.
80. Tondi G., Fierro V., Pizzi A., Celzard A. Tannin-based carbon foams. *Carbon*. - 2009. – V.47. – P.1480–1492.

81. Современные методы исследования нефтей: справочно-методическое пособие / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, Л.И. Хотынцевой. Л.: Недра, 1984.
82. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивиритов П.П. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
83. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. 1984. Т. 24. No 4. С. 443.
84. Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Likholobov V.A. Palladium nanoparticles supported on carbon nanoglobules as efficient catalysts for obtaining benzocaine via selective hydrogenation of ethyl 4-nitrobenzoate / *Catalysis Communications*. – 2018. – V.114. – P.46-50.
85. Belskaya O.B., Talsi V.P., Mironenko R.M., Rodionov V.A., Sysolyatin S.V., Likholobov V.A. Transformation pathways of 2,4,6-trinitrobenzoic acid in the aqueous-phase hydrogenation over Pd/C catalyst / *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2016. - V.420. - P.190-199.
86. Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Аквафазное каталитическое гидрирование фурфурола в присутствии катализаторов Pd/Сибунит / *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2015. - Т.23. - № 6. - С.645-652.
87. Ren J., Li K., Zhang S., Yao X., Tian, S. Preparation of carbon/carbon composite by pyrolysis of ethanol and methane / *Materials & Design*. - 2015. – V.65. – P.174–178.
88. Cassady S. ., Choudhary R., Boddapati,V., Pinkowski N. ., Davidson D.F., Hanson R.K. The pyrolysis of propane / *International Journal of Chemical Kinetics*. - 2020. – P.1-14.
89. Phung T.K., Pham T.L.M., Vu K.B., Busca G. (Bio)Propylene production processes: A critical review / *Journal of Environmental Chemical Engineering*. - 2021. – V.9. - 105673.

90. В.П. Зуев, В.В. Михайлов. Производство сажи. Издательство Химия. Москва 1970.
91. М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. Строение вещества. Учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. И доп. М., «Высш. Школа» 1978г, 304 с. (120 стр)
92. В.Д. Рябов. Химия нефти и газа. Москва 1976 г, министерство высшего и средне специального образования СССР.
93. З.И. Сюняев. Нефтяной углерод. Москва. Химия. 1980 г., 272с
94. Райская Е.А. , Бельская О.Б. , Дроздов В.А. , Тренихин М.В. , Лихолобов В.А. Влияние инертных газов на выход и морфологию углеродных отложений, полученных при пиролизе метана на фехралевом катализаторе в условиях резистивного нагрева постоянным током / Известия Академии наук. Серия химическая. - 2018. - №8. - С.1383-1389.
95. А.М. Матвеев Молекулярная физика. Москва. Высшая школа. 1987. 360 с.
96. Физические величины. Справочник. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др.; Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З.. — М.:Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с.
97. Ziegler I., Fournet R., Marquaire P.M. Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part I. / J. Anal. Appl. Pyrol. – 2005. – V.73. –P.212–230.
98. Norinaga K., Deutschmann O., Saegusa N., Hayashi J. Analysis of pyrolysis products from light hydrocarbons and kinetic modeling for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons with detailed chemistry / J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2009. – V.86. – P.148–160.
99. Raiskaya E.A., Krivonos O.I., Babenko A.V., Belskaya O.B. A study of the liquid pyrolysis products of a propane-butane mixture as a precursor in the synthesis of cellular carbon foam / Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2021. - V.159. - 105328.
100. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F., Characteristics of Products of Thermal Decomposition of Heavy Oil Asphaltenes under Supercritical Conditions / Energy & Fuels. – 2020. – V.34. - P.9563-9572.

101. Zhu D.-Q., Liu Q.-K., Tan X.-C., Yang J.-Y., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K. Structural characteristics of asphaltenes derived from condensation of maltenes in supercritical water / *Energy & Fuels*. 2015. – V.29. – P.7807–7815.
102. Камьянов В.Ф. и др., Химический состав нефти Западной Сибири, (Новосибирск: Наука, 1988).
103. Камьянов В.Ф. и Большаков Г.Ф., [Нефтехимия] 24, 443 (1984).
104. Snape C.E. Estimation of aliphatic H/C ratios for coal liquefaction products by spin-eco <sup>13</sup>C NMR / *Fuel*. 1983. – V.62. - P.621–624.
105. Wang P., Dong Z., Tan Y., Liu Z. Investigating the interactions of the saturate, aromatic, resin, and asphaltene four fractions in asphalt binders by molecular simulations / *Energy & Fuels*. – 2015. – V.29. P.112–121.
106. Огородников В.Д. Инструментальные методы исследования нефти. - Новосибирск: Наука, 1987.
107. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.
108. В.Р. Антипенко. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита. Новосибирск: Наука, 2013.
109. Eser S., Jenkins R.G. Carbonization of petroleum feedstocks II: Chemical constitution of feedstock asphaltenes and mesophase development / *Carbon*. – 1989. – V.27. – P.889–897.
110. Klett J., Hardy R., Romine E., Walls C., Burchell T. High-thermal-conductivity, mesophase-pitch-derived carbon foams: effect of precursor on structure and properties / *Carbon*. – 2000. – V.38. – P.953–973.
111. П.М. Кругляков, Д.Р. Ексерова. Пена и пенные пленки. Москва. Химия 1990г.
112. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes / *Diamond and Related Materials*. – 2021. - V.119. – 108556.
113. Ballotin F.C., Silva M.J., Lago R.M., Carvalho A.P. Teixeira/Solid acid catalysts based on sulfonated carbon nanostructures embedded in an amorphous matrix

produced from bio-oil: esterification of oleic acid with methanol / Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – V.8. – I.2. - 103674.

114. Łoś S., Duclaux L., Kempński W. Different Types of Paramagnetic Complexes and Size Manifestation in EPR Measurements of Small Carbon Particles / Current Topics in Biophysics. - 2010. – V.33. – P.147–152.

115. Dennany L., Sherrell P., Chen J., Innis P.C., Wallace G.G., Minett A.I. EPR characterisation of platinum nanoparticle functionalised carbon nanotube hybrid materials / Physical Chemistry Chemical Physics. - 2010. – V.12. - P.4135–4141.

116. Ud Din I., Shaharun M.S., Subbarao D., Naeem A. Surface modification of carbon nanofibers by HNO<sub>3</sub> treatment / Ceramics International. - 2016. – V.42. – P.966–970.

117. Hu X., Zuo S., Yang M. High-yield preparation of ultrahigh-hydrophilicity MWCNTs by highly controllable oxidation with concentrated HNO<sub>3</sub>/HClO<sub>4</sub> / Applied Surface Science. – 2023. – V.626. - 157200.

118. Kwak C.H. et al. Surface modification of carbon materials and its application as adsorbents / Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2022. – V.116. – P.21-31.

119. Baklanova O.N., Knyazheva O.A., Lavrenov A.V., Drozdov V.A., Trenikhin M.V., Arbuzov A.B., Kuznetsova Yu.V. Mechanical treatment as highly effective method of physico-chemical properties control of carbon black / Microporous and Mesoporous Materials. - 2019. - V.279. - P.193-200.

120. Rogovskii I.L., Kalivoshko S.M., Voinash S.A., Korshunova E.E., Sokolova V.A., Obukhova I.A. and Kebko V.D. Research of absorbing properties of carbon sorbents for purification of aquatic environment from oil products. 2020 IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Volume 548, Chemical, Ecological, Oil and Gas Engineering Citation I L Rogovskii et al Sci.548 062040DOI 10.1088/1755-1315/548/6/062040

121. Ivanov A.V., Volkova S.I., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Kravtsov A. V., Belik A.A. Exfoliated graphite with  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for the removal of oil and organic pollutants from the water surface: Synthesis, Mossbauer study, sorption and magnetic properties / Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – V.960. - 170619.

122. Xu C., Jiao Ch., Yao R., Lin A., Jiao W. Adsorption and regeneration of expanded graphite modified by CTAB-KBr/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for marine oil pollution. / *Environmental Pollution*. - 2018. – V.233. – P.194-200.
123. Wu S., Chen D., Zhao G., Cheng Y., Sun B., Yan X., Han W., Chen G., Zhang X. Controllable synthesis of a robust sucrose-derived bio-carbon foam with 3Dhierarchical porous structure for thermal insulation, flame retardancy and oil absorption. / *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V.434. - 134514.
124. Vannarath A., Thalla A.K. Synthesis and characterisation of an ultra-light, hydrophobic and flame-retardant robust lignin-carbon foam for oil-water separation / *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – V.325. - N20. 129263.
125. Ren X., Li H., Mi H.-Y., Guo Y., Jing X., Dong B., Liu C., Shen C. Superhydrophobic ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposite foams fabricated by supercritical CO<sub>2</sub> foaming for selective oil absorption // *Applied Surface Science*. – 2022. – V.602. - N15. - 154344.
126. Shan W., Du J., Yang K., Ren T., Wan D., Pu H. Superhydrophobic and superoleophilic polystyrene/carbon nanotubes foam for oil/water separation / *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – V.9. – I.5. 106038.