

# MW 22.10.11

Karbonizacja - proces przemiany, zazwyczaj poprzez pirolizę substancji organicznej (najczęściej w atmosferze inertej) w materiał o wzrastającej zawartości węgla, zakończony utworzeniem pozostałości (materiału węglowego) zbudowanej niemal wyłącznie z węgla w temperaturze ok. 1300°C

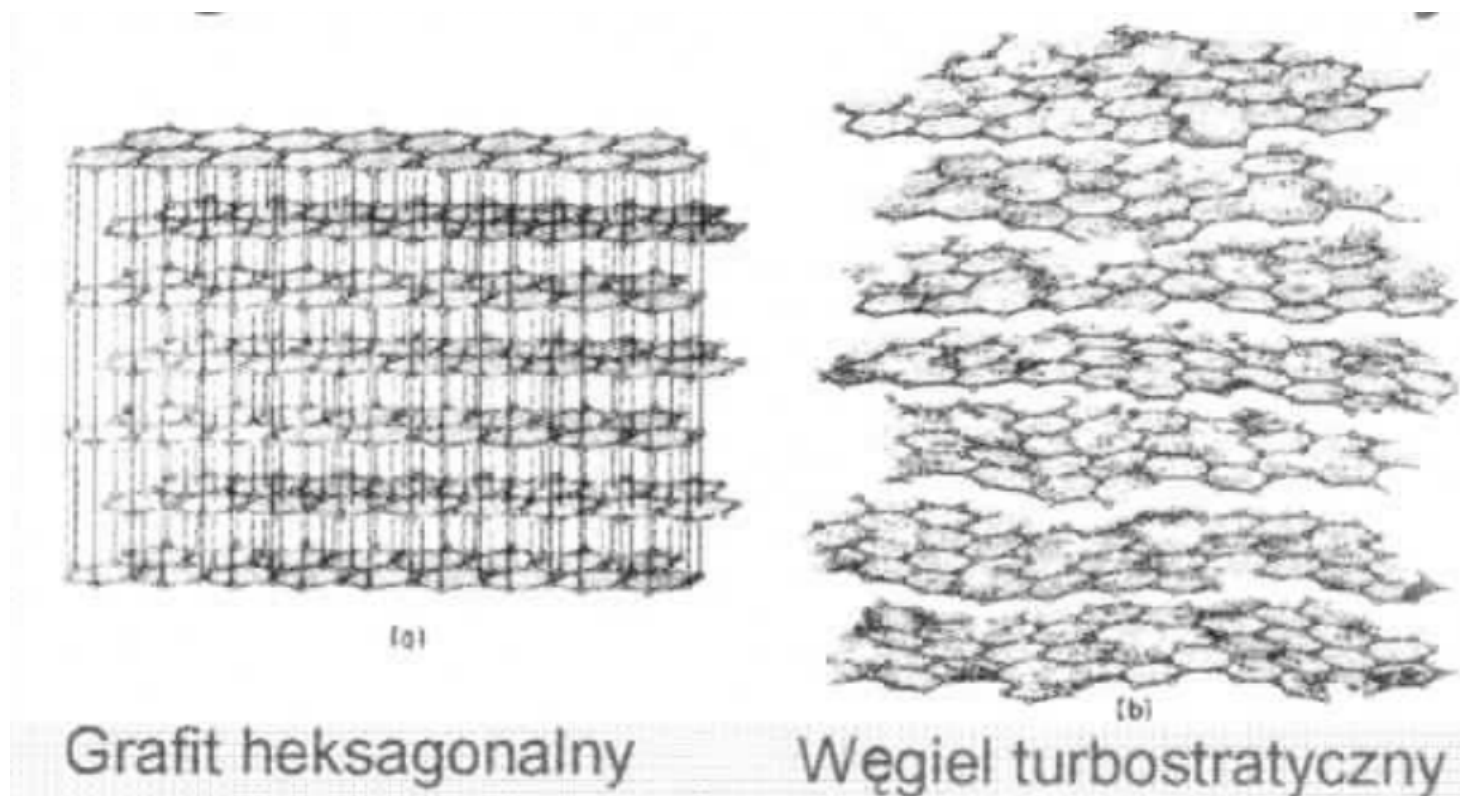
Eliminacja heteroatomów ze struktury węglowej podczas ogrzewania:

- wodór do ~1300 °C (maksimum 670 - 720 °C) (najpierw wodór związany np. w  $H_2O$ )
- tlen do 1000 °C (zawsze jako tlen związany  $CO_2$ ,  $CO$ )
- azot 1000-1400 °C
- siarka 1400-2200 °C

Wzrost zawartości pierwiastka C - uwęglanie

Grafityzacja - przemiana strukturalna termodynamicznie niestabilnego materiału węglowego (turbostratycznego) w grafit w procesie aktywowanym termicznie zachodzącym w fazie stałej

Obrazek przedstawiający strukturę grafitu heksagonalnego i węgla turbostratycznego (też warstwy ale powyginane i z defektami)



Warianty karbonizacji:

Substancja organiczna	Typ pirolizy
Surowce o budowie polimerycznej lub makromolekularnej (kopalne paliwa stałe substancje lignocelulozowe, polimery syntetyczne)	piroliza w fazie stałej - chaotyczne ułożenie krystalitów, materiały węglowe niegrafityzujące
Mieszaniny węglowodorów, pochodzenie karbo- i petrochemiczne (paki węglowe i naftowe, smoły, ciężkie frakcje z przerobu ropy naftowej)	piroliza w fazie ciekłej - zorientowane ułożenie krystalitów

Gazy węglowodorowe:

- reakcje w fazie gazowej
  - fulereny
  - sadza
- reakcje na powierzchni
  - węgiel pirolityczny (CVD)
  - nanowłókna i nanorurki (CCVD)
  - grafen

CVD - chemical/**carbon** vapour deposition

CCVD - catalytic chemical/**carbon** vapour deposition (pl.katalityczne osadzanie węgla z fazy gazowej)

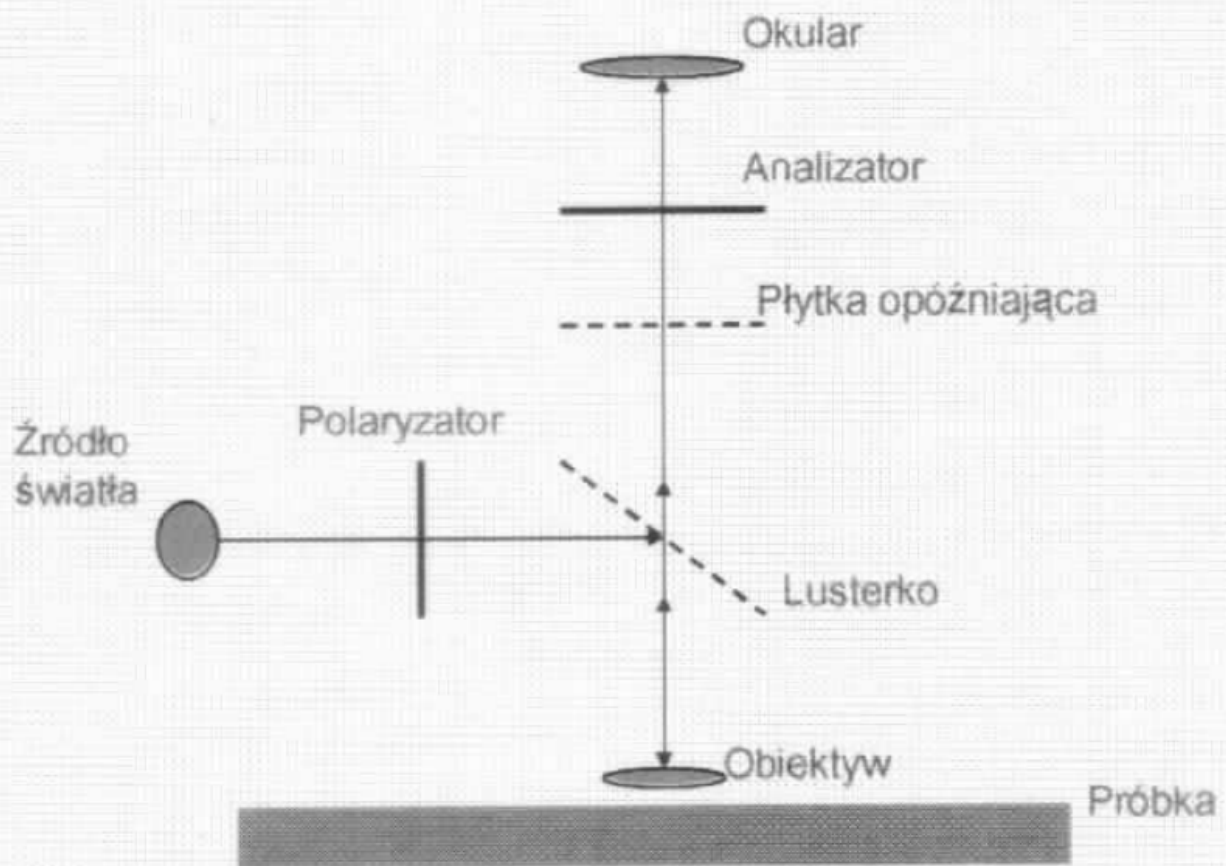
Unikatowe właściwości materiałów węglowych  $\pi$ -elektronowych:

- stabilność termiczna do  $T = 3500^{\circ}C$  (bez dostępu tlenu)
- anizotropia właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych
  - W płaszczyźnie warstwy grafenowej (||) dla grafitu:
    - Przewodnictwo cieplne  $>2000 \frac{W \cdot K}{m}$
    - Wytrzymałość na rozciąganie  $\sim 20GPa$  (dla porównania stal max. 1.4 GPa)
    - Moduł Younga  $\sim 1000 GPa$  (stal  $\sim 200GPa$ )
- odporność na działanie większości czynników chemicznych, jednocześnie zdolność do tworzenia związków interkalacyjnych [1] i możliwość podstawienia atomów węgla w strukturze
- zdolność do tworzenia mikroporowatej tekstury o powierzchni wewnętrznej sięgającej  $3000 \frac{m^2}{g}$  (węgiel aktywny)

Mikroskopia optyczna w świetle odbitym:

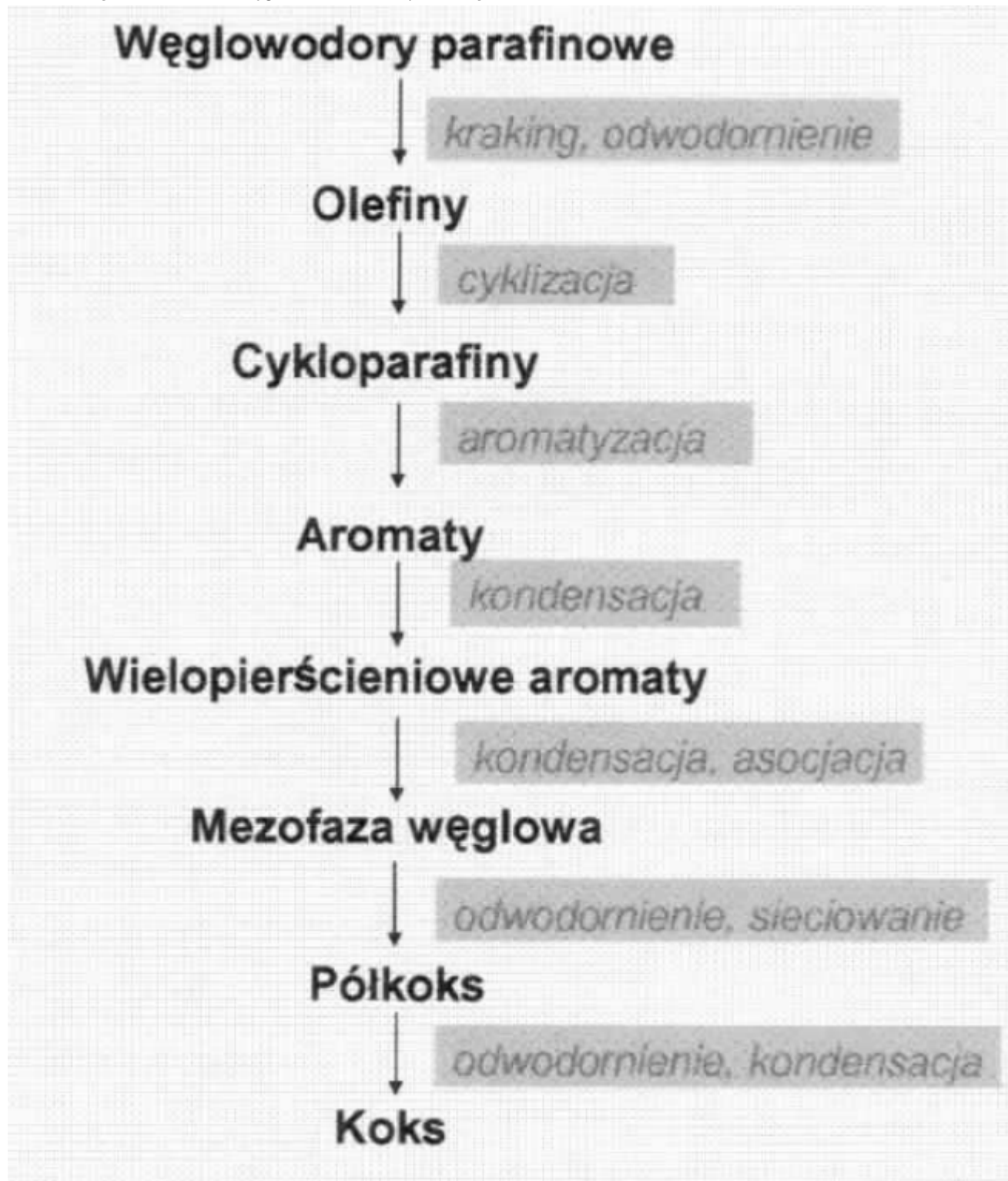
- w świetle spolaryzowanym  $\lambda = 590nm$  - klasyfikacja jednostek optycznie anizotropowych ( $>0.5 \mu m$ ), analiza tekstury optycznej, histogramy
- w świetle niespolaryzowanym - analiza tekstury porowatej ( $>1\mu m$ )

Schemat budowy mikroskopu polaryzacyjnego - układ polaryzator - analizator



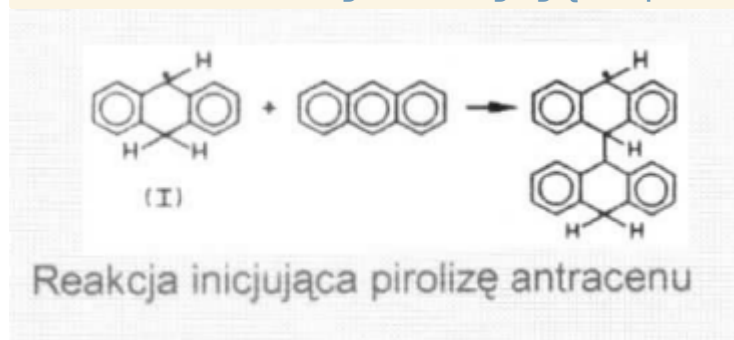
**Schemat budowy mikroskopu polaryzacyjnego**

Jest: "płytką opóźniającą", ma być: "płytką gipsowa", jest: "lusterko", ma być "lusterko półprzepuszczalne"

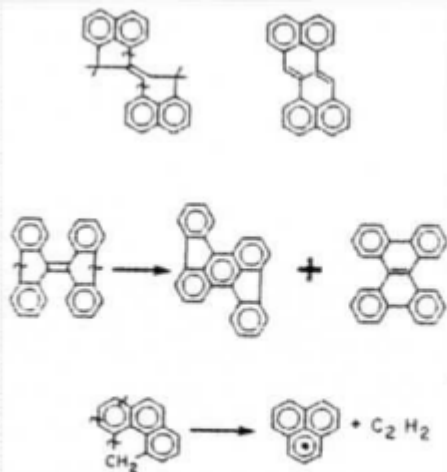


Mechanizmy reakcji:

- rozerwanie wiązań C-H, rzadziej C-C, powoduje utworzenie reaktywnych wolnych rodników  
**obrazek - reakcja inicjująca pirolizę antracenu**

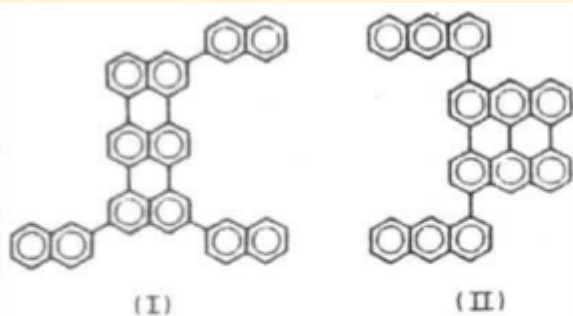


- przebudowa wewnątrzcząsteczkowa  
**obrazek - reakcje wewnętrznej przebudowy związków aromatycznych**



Reakcje wewnętrznej przebudowy związków aromatycznych

## Obrázky - sieciowany naftalen vs sieciowany antracen



Modelowe struktury występujące w substancjach pakowych otrzymanych w procesie pirolizy naftalenu i antracenu

Substancje pakowe - mieszanina węglowodorów z dominującym udziałem wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych:

- paki węglowe - stała pozostałość z destylacji smoły koksowniczej
- paki naftowe - produkty termicznej lub termiczno-utleniającej obróbki oleju pirolitycznego i pozostałości po krakingu katalitycznym

Klasy związków występujących w substancjach pakowych

- WWA - wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne np. antracen
- alkilowane WWA
- WWA z pierścieniami 5-członowymi
- częściowo uwodornione WWA
- **oligoaryle** i oligoaryle z mostkami metylenowymi
- WWA z podstawnikami typu  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $=O$
- wielopierścieniowe związki heteroaromatyczne

Porównanie składu paku węglowego i naftowego

Właściwość	pak węglowy	pak naftowy
części nierozpuszczalne w benzenie (toluenie TI) %	28	4-25
części nierozpuszczalne w chinolinie (QI), %	8-13	<0.5
zawartość siarki % mas,	0.8-1.0	0.1-1.3
zawartość wodoru % mas.	4.5	4-7
podatność na grafityzację	+	++

**Paki naftowe** zawierają mniej części *nierozpuszczalne w toluenie* - *TI*, bo **zawierają więcej związków naftenowo(? naftowo? naftalenowo?)-aromatycznych** o mniejszym stopniu kondensacji, z większą liczbą i z dłuższymi łańcuchami węglowodorowymi w porównaniu z pakami węglowymi

---

1. Interkalacja - wniknięcie heteroatomów pomiędzy warstwy grafitu - często pożądana.↻