

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①2 **Offenlegungsschrift**  
①1 **DE 39 12 886 A 1**

②1 Aktenzeichen: P 39 12 886.5  
②2 Anmeldetag: 19. 4. 89  
④3 Offenlegungstag: 2. 11. 89

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 01 B 31/00**

C 01 B 31/08  
C 04 B 35/52  
B 01 J 20/20  
B 01 J 21/18  
// B 01 J 23/40, 23/74,  
C 07 C 85/11, 51/36

DE 39 12 886 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
19.04.88 SU 4443666

⑦1 Anmelder:  
Vsesojuznyj naučno-issledovatel'skij institut  
techničeskogo ugljeroda, Omsk, SU; Institut Kataliza  
Sibirskogo otdelenia Akademii Nauk SSSR,  
Novosibirsk, SU

⑦4 Vertreter:  
von Fünér, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ebbinghaus,  
D., Dipl.-Ing.; Finck, K., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.,  
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:  
Surovikin, Vitalij Fedorovič; Plaksin, Georgij  
Valentinovič, Omsk, SU; Semikolenov, Vladimir  
Aleksandrovič; Licholobov, Vladimir Aleksandrovič,  
Novosibirsk, SU; Tiunova, Ilona Jurievna, Omsk, SU

⑤4 Poröses Kohlenstoffmaterial

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der physikali-  
schen Chemie.

Das erfindungsgemäße Material ist in Form einer dreidi-  
mensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von 0,2 bis 1,7  
cm<sup>3</sup>/g ausgeführt. Die Matrize wird durch gekrümmte Koh-  
lenstoffschichten mit einer Stärke von 100 bis 10000 Å einem  
Krümmungsradius von 100 bis 10000 Å gebildet. Die echte  
Dichte des erfindungsgemäßen Materials beträgt von 1,80  
bis 2,10 g/cm<sup>3</sup> und seine Röntgendichte von 2,112 bis 2,236  
g/cm<sup>3</sup>, die Porenverteilung nach Größen weist ein Maximum  
im Bereich von 200 bis 2000 Å auf.

Die Erfindung kann beispielsweise bei der Produktion von  
Katalysatoren Anwendung finden.

DE 39 12 886 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der physikalischen Chemie und insbesondere auf poröse Kohlenstoffmaterialien.

Die Erfindung kann bei der Herstellung von Kohlenstoffadsorptionsmitteln und -katalysatoren für verschiedene chemische Prozesse verwendet werden.

Bekannt sind poröse Kohlenstoffmaterialien, wie aktivierte Kohle, die als Trägersubstanzen und Adsorptionsmittel eingesetzt werden. Aktivierte Kohlen werden aus Holzkohle durch ihre Formung mit einem Bindemittel mit anschließender Karbonisierung des Bindemittels und durch Dampf-Gas-Aktivierung bei hohen Temperaturwerten hergestellt. Es werden beispielsweise große Kohlenstoffteilchen mit einer geringen spezifischen Oberfläche mit dem zerkleinerten Steinkohlenpech vermischt. Das Gemisch wird in Form granuliert, getrocknet, karbonisiert und mit Dampf aktiviert. Solche aktivierten Kohlenarten weisen einen beschränkten Einsatzbereich als Trägersubstanzen und Adsorptionsmittel infolge niedriger Festigkeitseigenschaften, eines hohen Aschegehaltes und einer umfassenden Verteilung von Poren nach der Größe mit einem großen Anteil von Poren mit einer Größe unter 20 Å auf (US-A 35 33 961).

Bekannt ist ein poröses Kohlenstoffmaterial, das eine dreidimensionale Matrize darstellt, die durch sphärische Rußteilchen gebildet wird, die mit einem Kohlenstoffbindemittel verbunden sind. Das poröse Kohlenstoffmaterial hat ein Gesamtporenvolumen von nicht unter 0,2 cm<sup>3</sup>/g, eine spezifische Oberfläche von über 100 m<sup>2</sup>/g, eine enge Verteilung von Poren nach ihren Größen, in diesem Material entfallen nicht weniger als 45% ihrer Gesamtoberfläche auf die Poren mit einer Größe von 20 Å und darüber hinaus, und das Verteilungsmaximum liegt im Bereich von 40 bis 60 Å (US-A 40 29 600).

Der Nachteil des bekannten Kohlenstoffmaterials ist eine niedrige mechanische Festigkeit, die mit der Festigkeit von aktivierten Kohlen vergleichbar ist. Die Festigkeit des Kohlenstoffmaterials bei einem Gehalt an Bindemittel bis auf 50 Masse-% übertrifft die Festigkeit des granulierten Rußes ohne Bindemittel lediglich um das 6- bis 6,5fache. Bei der Herstellung des Kohlenstoffmaterials können außerdem zusammen mit dem Bindemittel auch Beimengungen eingebracht werden. So kann insbesondere das Bindemittel auf der Grundlage von Polymeren des Furfurylalkohols Schwefel enthalten, der ein starkes Katalysatorgift darstellt. Im bekannten Kohlenstoffmaterial entfallen auch mehr als 40% der spezifischen Oberfläche auf Poren mit einer Größe von 20 bis 200 Å. Aus den Unterlagen der Patentschrift ist bekannt, daß das Verteilungsmaximum der Poren auf die Poren mit einem Größenintervall von 25 bis 190 Å entfällt. Hierdurch weist das bekannte Kohlenstoffmaterial niedrige Festigkeitseigenschaften und ein geringes Volumen von Poren mit einer Größe über 200 Å auf, die eine wichtige Rolle in den Stoffaustauschprozessen bei der Katalyse und Adsorption spielen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein solches poröses Kohlenstoffmaterial zu entwickeln, welches erhöhte Festigkeitseigenschaften bei einem erhöhten Volumen der Poren mit einer Größe über 200 Å aufweist.

Die gestellte Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß im porösen Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von 0,1 bis 1,7 cm<sup>3</sup>/g erfindungsgemäß die Matrize durch die gekrümmten Schichten des Kohlenstoffs mit einer Stärke von 100 bis 10 000 Å, mit einem Krümmungsradius von 100 bis 10 000 Å, mit einer echten Dichte von 1,80 bis 2,10 g/cm<sup>3</sup>, mit einer Röntgendichte von 2,112 bis 2,236 g/cm<sup>3</sup> gebildet wird und die Verteilung der Poren nach Größen ein Maximum im Bereich von 200 bis 2000 Å aufweist.

Dabei wird empfohlen, daß die Verteilung der Poren nach Größen zusätzlich ein Maximum aufweist, das auf Poren mit Größen von 40 bis 200 Å entfällt.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial weist erhöhte Festigkeitseigenschaften bei einem erhöhten Volumen von Poren mit einer Größe über 200 Å auf.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial weist erhöhte Festigkeitseigenschaften bei einem erhöhten Volumen von Poren mit einer Größe über 200 Å auf.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial ist außerdem wärmebeständig und erhält seine poröse Struktur in einer inerten Atmosphäre bis auf eine Temperatur von 1000 bis 1500°C aufrecht, ist auch nicht pyrophor und hat einen niedrigen Gehalt an Mineralbeimengungen und Schwefel.

Das erfindungsgemäße Material kann Poren mit einem zusätzlichen Maximum der Porenverteilung haben, das auf die Poren mit einer Größe von 40 bis 200 Å entfällt. In diesem Fall weist das erfindungsgemäße Material eine biporöse Struktur auf. Beispielsweise werden größere Poren durch die gekrümmten Kohlenstoffschichten gebildet und die kleineren Poren liegen in den gekrümmten Schichten des Kohlenstoffmaterials.

Dabei vereint das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial eine hohe Adsorptionsfläche, die durch die Poren mit einer Größe von 40 bis 200 Å gebildet wird, und die Fähigkeit, die reagierenden schnell zu den großen Poren mit einer Größe von 200 bis 2000 Å zu transportieren, was einen zusätzlichen positiven Effekt im Vergleich zu monoporösen Adsorptionsmitteln bringt.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial kann in Form von dispersen Pulvern und Granalien sowie Teilchen komplizierter Form (sphärische Form, Tabletten, Stiele, Stäbchen und so weiter) mit unterschiedlichen Teilchengrößen hergestellt werden.

Das poröse Kohlenstoffmaterial kann als eine Trägersubstanz für die Zubereitung einer umfassenden Palette von aufgetragenen Katalysatoren mit unterschiedlichen aktiven Komponenten, beispielsweise mit Metallen der VIII. Gruppe des Periodensystems wie: Palladium, Platin, Nickel, Kobalt und anderen sowie mit anderen aktiven Metallen und ihren Verbindungen verwendet werden. Gegenwärtig wurden auf der Grundlage des erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials Katalysatoren hergestellt, die in folgenden chemischen Reaktionen geprüft werden:

— bei der selektiven Hydrierung (Nitrobenzotrifluorid zu Aminobenzotrifluorid, osmo-Nitrophenol zum osmo-Aminophenol, Krotonaldehyd; Benzoesäure zur Cyclohexancarbonsäure;

- Hydroraffination von Olefinen von acetylenhaltigen Verbindungen, der Terephthalsäure vom n-Carboxybenzaldehyd, Erdölfraktionen von schwefelhaltigen Verbindungen;
- Oxydation von schwefelhaltigen Verbindungen bei der Zelluloseherstellung, Acetoxylierung von Ethylen und Propylen bei der Herstellung von Glykolen;
- bei der Herstellung von Anilinen aus Phenolen.

5

Katalysatoren auf der Grundlage der erfindungsgemäßen Trägersubstanz können auch in einer Reihe anderer chemischer Prozesse verwendet werden.

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial weist beispielsweise folgende technische Kenndaten auf:

– Aussehen – Pulver oder Granalien abgerundeter Form mit einem Durchmesser, mm	0,1 bis 10,0	10
– Schüttdichte, g/cm <sup>3</sup>	0,2 bis 1,0	
– Quetschfestigkeit, MPa	2,0 bis 80,0	
– spezifische Oberfläche nach der Adsorption von Argon, m <sup>2</sup> /g	von 20 bis 1200	15
– Aschegehalt, nicht über %	1,0	

Nach den Angaben der Durchstrahlungs- und Abtastelektronen-Mikroskopie stellt das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial eine dreidimensionale Matrize dar, die gebildet wird durch die gekrümmten Schichten des Kohlenstoffes mit einer Stärke von 100 bis 10 000 Å, mit einem Krümmungsradius von 100 bis 10 000 Å. Dabei weist das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial eine echte Dichte von 1,80 bis 2,10 g/cm<sup>3</sup> und eine Röntgendichte von 2,112 bis 2,236 g/cm<sup>3</sup> auf.

20

Die durch die gekrümmten Schichten des Kohlenstoffes mit einem Krümmungsradius von 100 bis 10 000 Å gebildete Matrize bewirkt eine enge Verteilung von Poren nach den Größen, und sie weist ein Maximum der Verteilung auf, das im Bereich von 200 bis 2000 Å liegt.

25

Dabei wird das poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer Matrize, die durch die gekrümmten Schichten des Kohlenstoffes mit einer Stärke unter 100 Å und einem Krümmungsradius unter 100 Å gebildet ist, niedrigere Betriebskenndaten, beispielsweise niedrige Festigkeit aufweisen, die eine geringe Gebrauchsdauer von Adsorptionsmitteln und Katalysatoren verursacht.

30

Das poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer Matrize, die durch die Kohlenstoffschichten mit einer Stärke über 10 000 Å und einem Krümmungsradius über 10 000 Å gebildet wird, weist niedrige Adsorptionskenndaten und ein geringes Porenvolumen auf.

Hierdurch weist das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer Matrize, die durch die gekrümmten Schichten des Kohlenstoffes mit einer Stärke von 100 bis 10 000 Å und einem Krümmungsradius von 100 bis 10 000 Å gebildet wird, eine maximale Effektivität infolge eines optimalen Verhältnisses der Adsorptionskenndaten und der Festigkeitseigenschaften auf.

35

In Adsorptions- und Katalyseprozessen, die in einem größeren Maße durch die Prozesse des Stoffaustausches gekennzeichnet werden, sind besonders effektiv die porösen Materialien mit einem Größenbereich der Poren von 200 bis 2000 Å, weil sich gerade in diesem Intervall besonders effektiv die Prozesse des Stoffaustausches der reagierenden Moleküle vollziehen, und die Kohlenstoffträger besitzen gleichzeitig hohe Adsorptionskenndaten.

40

Poren mit einer Größe oberhalb von 2000 Å erfüllen vorwiegend Transportfunktionen, weil ihre Oberfläche unwesentlich im Vergleich mit der Gesamtoberfläche der Poren des erfindungsgemäßen Materials ist, dabei verringern sich die Festigkeitseigenschaften des Materials. Im Falle eines monoporösen Adsorptionsmittels mit einer Porengröße unter 2000 Å verringert sich die Effektivität der Nutzung der Oberfläche und der aufgetragenen aktiven Komponenten infolge der wachsenden intradiffusen Störungen.

45

Die Verwendung des erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials mit einer echten Dichte von 1,80 bis 2,10 g/cm<sup>3</sup>, einer Röntgendichte von 2,112 bis 2,236 g/cm<sup>3</sup> gewährleistet sowohl maximale Festigkeitseigenschaften als auch die spezifische Natur der Oberfläche, die die Erhöhung der Adsorptionseigenschaften der Materialien und Adsorptionsmittel fördert sowie die Betriebskenndaten der Katalysatoren verbessert (Aktivität, Selektivität, Stabilität).

50

Die Herstellung eines porösen Kohlenstoffmaterials mit einer echten Dichte oberhalb von 2,10 g/cm<sup>3</sup> und einer Röntgendichte oberhalb von 2,236 g/cm<sup>3</sup> bereitet bestimmte Schwierigkeiten, weil in diesem Fall die Werte der Dichten den theoretisch möglichen (2,260 und 2,267 g/cm<sup>3</sup>) Werten für die gegebene Modifikation des Kohlenstoffmaterials nahe liegen werden.

55

Poröses Kohlenstoffmaterial mit einer echten Dichte unter 1,80 g/cm<sup>3</sup> und einer Röntgendichte unter 2,112 g/cm<sup>3</sup> weist niedrige Festigkeitseigenschaften auf infolge des Auftretens einer großen Anzahl von Fehlern in seiner Struktur. Das Vorhandensein einer großen Anzahl von Fehlern (und der amorphen Phase des Kohlenstoffes) verringern außerdem die Betriebskenndaten des porösen Kohlenstoffmaterials sowie die Aktivität der auf seine Oberfläche aufgetragenen Komponenten.

60

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial wird im beliebigen Typ von Reaktionsanlagen bei Temperaturwerten von 750 bis 1200°C gewonnen, die Vorrichtungen zum Vermischen der Teilchen enthalten (Wirbelschicht, mechanisches Vermischen, Wanderbett und anderes mehr).

Der zu vermischenden Schicht des bis auf eine Temperatur von 750 bis 1200°C erhitzten Ausgangskohlenstoffmaterials, beispielsweise Ruß in Form von Granalien oder Pulver, werden gasförmige beziehungsweise dampfartige kohlenstoffhaltige Verbindungen, unter anderem Kohlenwasserstoffe, zugeführt. Infolge der Pyrolyse erfolgt die Abscheidung des pyrolytischen Kohlenstoffes an der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials anstelle von kohlenstoffhaltigen Verbindungen ein Dampf-Gas-Aktivator, beispielsweise Wasserdampf bezie-

65

ungsweise ein Dampf-Luft-Gemisch zugeleitet, mit denen dann die Bearbeitung des Kohlenstoffmaterials bis zur Entstehung des erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials erfolgt. Für das hergestellte erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial ermittelt man die Struktur- und Festigkeitsdaten.

Der Krümmungsradius und die Schichtstärke des Kohlenstoffes werden im Elektronenmikroskopie-Verfahren ermittelt.

Gesamtvolumen der Poren und die Porenverteilung nach Größen ermittelt man durch Quecksilber-Porenmessung.

Die relative Quetschungsfestigkeit ermittelt man als Verhältnis der Festigkeit des erfindungsgemäßen porösen Materials zur Festigkeit der Granalien von Formruß (mit einem Teilchendurchmesser von 120 Å), das unter den in der bekannten technischen Lösung (US-A 40 29 600) genannten Bedingungen gewonnen wurde. Die Quetschungsfestigkeit der Granalien aus Formguß betrug von 0,25 bis 0,30 MPa, und sie wurde für eine Einheit bei der Bestimmung der relativen Festigkeit von Kohlenstoffmaterialien angenommen.

Die auf der Grundlage des erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials hergestellten Katalysatoren wurden an zwei Modell-Reaktionen der Hydrierung geprüft: Benzoesäure zur Cyclohexancarbonsäure und Nitrobenzotrifluorid zum Aminobenzotrifluorid.

Die Katalysatoren für die Hydrierungsreaktion der Benzoesäure wurde nach folgender Methode zubereitet: der Suspension einer Kohlenstoffträgersubstanz in Wasser setzte man bei einer Temperatur von 20°C die berechnete Menge einer Palladiumchlorwasserstoffsäure-Lösung zu, man brachte den pH-Wert der Lösung bis auf 8,5 und reduzierte das Palladium mit Natriumformiat bei einer Temperatur von 60°C innerhalb von 1 Stunde. Der Katalysator wurde mit Wasser bis zur Entfernung von Chlorionen gewaschen und getrocknet. Der Gehalt an Palladium in den Katalysatoren betrug 2 Masse-%. Die Aktivitätsprüfungen des Katalysators führte man in einem Autoklav bei einer Temperatur von 170°C und einem Wasserstoffdruck von 1,8 MPa durch. Es wurden 10 g Benzoesäure und 0,2 g Katalysator aufgegeben. Die Aktivität ermittelte man nach der Abhängigkeit der Menge des absorbierten Wasserstoffes von der Zeit bei der Konversion der Benzoesäure, die 50% beträgt, und brachte in Einheiten g Benzoesäure/g Katalysator · min zum Ausdruck.

Der Katalysator für die Reaktion der Hydrierung des Nitrobenzotrifluorids bereitete man durch das Auftragen des Palladiumacetats auf das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial mit anschließender Reduzierung des Palladiums mit Ameisensäure, Waschen und Trocknen des Katalysators zu, der Gehalt an Palladium im Katalysator betrug 4 Masse-%.

Die Aktivitätsprüfungen des Katalysators führte man nach folgender Methode durch: In einen Autoklav wurden 0,2 g des Katalysators und 10 g des Nitrobenzotrifluorids aufgegeben und bei einem konstanten Wasserstoffdruck von 2,0 MPa und einer Temperatur von 80°C hydriert. Die Aktivität des Katalysators ermittelte man nach der Geschwindigkeit der Absorption des Wasserstoffes, bezogen auf 1 g des Katalysators bei der Konversion des Nitrobenzotrifluorids, die 50% beträgt, und brachte in Einheiten g-Mol Wasserstoff/g Katalysator · min zum Ausdruck.

Nachstehend werden Beispiele, die das Wesen der Erfindung veranschaulichen, und eine Zeichnung aufgeführt, auf der die Integralkurven der Porenverteilung nach Größen abgebildet sind, wo an der Achse X der Logarithmus der Porengröße und an der Achse Y das spezifische Porenvolumen zurückgelegt sind.

#### Beispiel 1

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Volumen der Poren von 1,7 cm<sup>3</sup>/g, die durch gekrümmte Kohlenstoffschichten mit einer Stärke von 200 bis 5000 Å und einem Krümmungsradius von 200 bis 5000 Å gebildet wird, mit einer echten Dichte von 2,028 g/cm<sup>3</sup>, einer Röntgendichte von 2,217 g/cm<sup>3</sup> und mit Verteilung der Poren nach Größen mit einem Maximum bei 1000 Å wird in einem Quarzreaktor mit einem Innendurchmesser von 90 mm hergestellt. Dabei werden in den Reaktor 100 g Ruß mit einer vorwiegenden Größe der Teilchen von 200 Å aufgegeben, der Reaktor wird zum Drehen mit einer Winkelgeschwindigkeit von 2 Radiant je Minute gebracht. Mit einem externen elektrischen Heizkörper wird der Reaktor mit dem Ruß bis auf 900°C erhitzt, und der Schicht des ständig zu vermischenden Rußes wird ein Propan-Butan-Gemisch mit einem Gehalt an Butan von 50 Masse-% mit einer Volumengeschwindigkeit von 176 l/h zugeführt. Nach der Behandlung des Rußes innerhalb von 1 Stunde wird anstelle des Propan-Butan-Gemisches Wasserdampf mit einem spezifischen Verbrauch von 1 kg/kg Kohlenstoff innerhalb 1 Stunde zugeführt. Hierdurch erhält man das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial. Die Ergebnisse seiner Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Die Porenverteilung nach Größen ist in der Kurve 1 abgebildet.

#### Beispiel 2

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit Porenvolumen von 0,2 cm<sup>3</sup>/g, die durch gekrümmte Kohlenstoffschichten mit einer Stärke von 1000 bis 5000 Å und einem Krümmungsradius von 100 bis 5000 Å gebildet wird, mit einer echten Dichte des Materials von 2,10 g/cm<sup>3</sup> und seiner Röntgendichte von 2,236 g/cm<sup>3</sup> und einer Porenverteilung nach Größen, die ein Maximum bei 200 Å aufweisen, wird hergestellt, analysiert und wie in Beispiel 1 geprüft. Die Zeit der Behandlung des Rußes mit dem Propan-Butan-Gemisch beträgt jedoch 6 Stunden und mit Wasserdampf – 0,5 Stunden.

Die Ergebnisse der Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Die Porenverteilung nach Größen ist in der Kurve 2 abgebildet.

## Beispiel 3

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von  $1,54 \text{ cm}^3/\text{g}$ , die durch gekrümmte Kohlenstoffschichten mit einer Stärke von 500 bis  $10\,000 \text{ \AA}$  und einem Krümmungsradius von 1500 bis  $7000 \text{ \AA}$  gebildet wird, mit einer echten Dichte von  $1,80 \text{ g/cm}^3$ , einer Röntgendichte von  $2,112 \text{ g/cm}^3$  und mit Verteilung der Poren nach Größen, die ein Maximum bei  $2000 \text{ \AA}$  aufweisen, wird hergestellt, analysiert und wie in Beispiel 1 geprüft. Die Zeit der Behandlung des Rußes mit dem Propan-Butan-Gemisch beträgt aber dabei 0,5 Stunden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

## Beispiel 4

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von  $1,6 \text{ cm}^3/\text{g}$ , die durch gekrümmte Schichten des Kohlenstoffes mit einer Stärke von 100 bis  $3000 \text{ \AA}$  und einem Krümmungsradius von 100 bis  $10\,000 \text{ \AA}$  gebildet wird, mit einer echten Dichte von  $2,00 \text{ g/cm}^3$ , einer Röntgendichte von  $2,212 \text{ g/cm}^3$  und einer Porenverteilung nach Größen, die ein Maximum bei  $1500 \text{ \AA}$  aufweisen, wird hergestellt, analysiert und wie in Beispiel 1 geprüft. Die Zeit der Behandlung des Rußes mit dem Propan-Butan-Gemisch beträgt aber dabei 2 Stunden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

## Beispiel 5

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von  $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ , die durch gekrümmte Kohlenstoffschichten mit einer Stärke von 500 bis  $5000 \text{ \AA}$  und einem Krümmungsradius von 100 bis  $1000 \text{ \AA}$  gebildet wird, mit einer echten Dichte von  $1,97 \text{ g/cm}^3$ , einer Röntgendichte von  $2,193 \text{ g/cm}^3$  und einer Porenverteilung nach Größen, die ein Maximum bei  $480 \text{ \AA}$  aufweisen und ein zusätzliches Maximum bei  $40 \text{ \AA}$  aufweisen, wird hergestellt, analysiert und wie in Beispiel 1 geprüft. Die Zeit der Behandlung des Rußes mit dem Propan-Butan-Gemisch beträgt aber dabei 5 Stunden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

## Beispiel 6

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von  $0,93 \text{ cm}^3/\text{g}$ , die durch gekrümmte Kohlenstoffschichten mit einer Stärke von 100 bis  $5000 \text{ \AA}$  und einem Krümmungsradius von 200 bis  $5000 \text{ \AA}$  gebildet wird, mit einer echten Dichte des Materials von  $2,00 \text{ g/cm}^3$ , einer Röntgendichte von  $2,210 \text{ g/cm}^3$  und einer Porenverteilung nach Größen, die ein Maximum bei  $480 \text{ \AA}$  und ein zusätzliches Maximum bei  $50 \text{ \AA}$  aufweisen, wird hergestellt, analysiert und wie in Beispiel 1 geprüft. Die Zeit der Behandlung des Rußes mit dem Propan-Butan-Gemisch beträgt aber 5 Stunden und mit Dampf – 7 Stunden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Die Verteilung der Poren nach Größen ist in der Kurve 3 abgebildet.

## Beispiel 7

Das erfindungsgemäße poröse Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von  $1,23 \text{ cm}^3/\text{g}$ , die durch gekrümmte Kohlenstoffschichten mit einer Stärke von 200 bis  $9000 \text{ \AA}$  und einem Krümmungsradius von 200 bis  $5000 \text{ \AA}$  gebildet wird, mit einer echten Dichte von  $1,99 \text{ g/cm}^3$ , mit einer Röntgendichte von  $2,221 \text{ g/cm}^3$  und mit einer Porenverteilung nach Größen, die ein Maximum bei  $2000 \text{ \AA}$  und ein zusätzliches Maximum bei  $200 \text{ \AA}$  aufweisen, wird hergestellt, analysiert und wie in Beispiel 1 geprüft. Die Dauer der Behandlung des Rußes mit dem Propan-Butan-Gemisch beträgt aber dabei 5 Stunden mit Wasserdampf – 2 Stunden. Die Ergebnisse der Strukturanalyse und die Festigkeitseigenschaften des hergestellten erfindungsgemäßen porösen Kohlenstoffmaterials sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt. Die Verteilung der Poren nach Größen ist in der Kurve 4 abgebildet.

Tabelle

Poröses Kohlenstoffmaterial gemäß Beispiel	Dauer der Behandlung, h		Relative Quetschfestigkeit	Porenvolumen, cm <sup>3</sup> /g	Schichtstärke, Å	Krümmungsradius der Schicht, Å	Maximum der Porenverteilung nach Größen, Å	Dichte, g/cm <sup>3</sup>		Aktivität des Katalysators in der Reaktion der Hydrierung	
	mit Propan-Butan-Gemisch	mit Wasserdampf						echte	Röntgendichte	Benzoessäure, g/g · min	Nitrobenzotrifluorid, g-Mol/g · min
1	1	1	43	1,70	200-5000	200-5000	1000	2,02	2,217	0,24	0,063
2	6	0,5	160	0,21	1000-5000	100-5000	200	2,10	2,236	0,12	0,016
3	0,5	1	14	1,54	500-10 000	1500-7000	2000	1,80	2,112	0,14	0,040
4	2	1	38	1,60	100-3000	100-10 000	1500	2,00	2,212	0,20	0,051
5	5	1	167	0,22	500-5000	100-1000	40; 480	1,97	2,193	0,33	0,047
6	5	7	47	0,93	100-5000	200-5000	50; 480	2,00	2,210	0,35	0,068
7	5	2	126	1,23	200-9000	200-5000	200; 2000	1,99	2,221	0,23	0,066

## Patentansprüche

1. Poröses Kohlenstoffmaterial in Form einer dreidimensionalen Matrize mit einem Porenvolumen von 0,2 bis 1,7 cm<sup>3</sup>/g, **dadurch gekennzeichnet**, daß
- die Matrize durch gekrümmte Schichten des Kohlenstoffs gebildet wird,
  - mit einer Stärke von 100 bis 10 000 Å und
  - einem Krümmungsradius von 100 bis 10 000 Å,
  - dabei die echte Dichte des Materials von 1,80 bis 2,10 g/cm<sup>3</sup> beträgt,
  - seine Röntgendichte von 2,112 bis 2,236 g/cm<sup>3</sup> beträgt,
  - und die Verteilung der Poren nach Größen ein Maximum im Bereich von 200 bis 2000 Å aufweist.
2. Poröses Kohlenstoffmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verteilung der Poren nach Größen ein zusätzliches Maximum im Bereich von 40 bis 200 Å aufweist.
3. Poröses Kohlenstoffmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 96,5 bis 99,6 Masse-% Kohlenstoff, 0,1 bis 0,5 Masse-% Wasserstoff und 0,3 bis 3,0 Masse-% Sauerstoff enthält.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Nummer:

39 12 886

Int. Cl.4:

C 01 B 31/00

Anmeldetag:

19. April 1989

Offenlegungstag:

2. November 1989

3912886

16\*

DEAA-37690.9

