



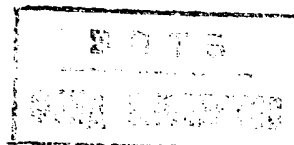
Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (61) Дополнительное к авт. свид-ву -
(22) Заявлено 04.05.78 (21) 2610886/23-26
с присоединением заявки № -
(23) Приоритет -
Опубликовано 25.01.80. Бюллетень № 3
Дата опубликования описания 25.01.80

(11) 710933



(51) М. Кл.²
С 01 В 31/04

(53) УДК 661.666.
.2 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Р.А. Буянов, В.В. Чесноков, В.С. Бабенко
и А.Д. Афанасьев

(71) Заявитель

Ордена Трудового Красного Знамени институт
катализа Сибирского отделения АН СССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОМАГНИТНОГО ГРАФИТИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА

Изобретение относится к производству графитированных материалов, обладающих ферромагнитными свойствами и предназначенных преимущественно для приготовления ферромагнитных чернил, железуглистых пигментов для копирования, ферромагнитных синтетических и природных каучуков и пласти-ков.

Известен способ получения ферромагнитного графитированного материала каталитическим разложением углеводородных газов на поверхности железосодержащей подложки при 850-900°C под давлением 1-35 атм [1].

Недостатком способа является его сложность, связанная с необходимостью применения повышенных температур и давлений.

Известен также способ получения ферромагнитного графитированного материала, включающий нагревание железосодержащей подложки до 650-720°C, подачу углеводородного газа над нагретой подложкой и прекращение подачи газа [2].

Недостаток этого способа заключается в невысокой скорости разложения углеводорода и образования

ферромагнитного графитированного материала.

Цель изобретения - сокращение длительности процесса получения графитированного материала.

Поставленная цель достигается тем, что нагревают железосодержащую подложку до 650-720°C, подачу углеводородного газа над нагретой подложкой, прекращение подачи газа, выдерживание подложки в инертной среде при 650-720°C в течение 5-50 мин или охлаждение до 20-450°C с последующим нагреванием до 650-720°C и возобновлением подачи углеводородного газа.

Процесс прекращения и подачи газа повторяют 1-5 раз.

Образование углеродных отложений на железосодержащей подложке протекает по механизму карбидного цикла, т.е. с образованием карбидов железа с последующим их полным или частичным разложением. При образовании карбидов происходит разъедание поверхности катализатора и его диспергация.

При распаде карбидов углеродные атомы агрегируются в графитовую структуру, а карбиды, не успевшие распасть-

ся, захватываются псевдографитовой структурой углеродных отложений и выносятся в массу углерода. Одновременно выносятся и часть механически захваченных мелкодисперсных частиц железа.

При температурах до 720°C в образующихся на железосодержащей подложке углеродных отложениях содержится карбид железа. Выдерживание такой подложки с отложениями в инертной среде при $650\text{--}720^{\circ}\text{C}$ в течение 5–30 мин приводит к разложению карбида железа с образованием углерода и дисперсного железа. Дисперсное железо увеличивает скорость разложения углеводорода при последующем его введении. Выдержка в инертной среде менее 5 мин не приводит к заметному увеличению скорости разложения углеводородов, а более 30 мин — нецелесообразна, так как скорость разложения начинает уменьшаться.

Охлаждение подложки до $20\text{--}450^{\circ}\text{C}$ (при этих температурах карбид устойчив) также приводит к увеличению скорости отложения углерода.

Пример 1. Оксид железа марки ОСЧ (размер зерен $0,5\text{--}1,0$ мм, удельная поверхность $10\text{ м}^2/\text{г}$) в количестве $0,27$ г загружают в кварцевую корзинку диаметром 22 мм. Корзинку помещают в реактор с весами Мак-Бена, внутренний диаметр трубки 26 мм. Навеску нагревают до 650°C со скоростью $10\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в токе аргона (75 л/ч). Затем в реактор подают бутadiен-1,3 ($7,5$ л/ч), давление в реакторе $1,2$ атм. Через час бутadiен-1,3 отключают и охлаждают зауглероженный образец в токе аргона (75 л/ч) до 60°C в течение 30 мин. Содержание углерода в полученном зауглероженном образце составляет 40 вес.%, образец содержит карбид железа и железо (около 50% всего железа находится в виде фазы железа).

Далее зауглероживание проводят следующими циклами.

Нагревают образец в токе аргона со скоростью $20\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 650°C и после достижения температуры 650°C подают бутadiен-1,3 ($7,5$ л/ч) в течение 10 мин.

Отключают бутadiен-1,3 и охлаждают образец в токе аргона до 60°C в течение 30 мин.

После первого цикла, содержание углерода в образце составляет 90 вес.%, после второго $92,7$ вес.%, после третьего $94,3$ вес.%, после четвертого $94,9$ вес.%, после пятого $95,1$ вес.%.
55

Состав получаемого продукта: углерод и металлическое железо.

Пример 2. Процесс проводят как в примере 1, за исключением того, что время подачи углеводорода в цикле составляет не 10 мин, а 30 мин. Содержание углерода в продукте после первого цикла $92,6$ вес.%, после вто-
60

рого 94 вес.%, после третьего 95 вес.%, после четвертого $95,7$ вес.%.
65

Состав продукта: графит и железо.

Пример 3. Карбид железа Fe_3C (фракция размером частиц $0,5\text{--}1,0$ мм, удельная поверхность $3,4\text{ м}^2/\text{г}$, содержание углерода $6,67$ вес.%) в количестве $0,23$ г загружают в кварцевую корзинку диаметром 22 мм. Корзинку помещают в реактор с весами Мак-Бена, внутренний диаметр трубки реактора 26 мм. Навеску нагревают со скоростью $20\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до 700°C в токе аргона (75 л/ч) и выдерживают при 700°C в токе аргона в течение 15 мин. Затем в реактор подают бутadiен-1,3 ($7,5$ л/час), давление в реакторе $1,2$ атм. После выдержки в реакционной смеси прекращают подачу бутadiена-1,3, охлаждают образец до комнатной температуры. Содержание углерода в продуктах, получаемых через 5 мин 81 вес.%, через 11 мин $89,9$ вес.%, через 15 мин $91,1$ вес.%, через 50 мин $93,2$ вес.%.
10
15
20

Состав продукта: графит и железо.

Пример 4. Карбид железа Fe_3C (фракция $0,5\text{--}1,0$ мм, удельная поверхность $3,4\text{ м}^2/\text{г}$) в количестве $0,225$ г загружают в кварцевую корзинку диаметром 22 мм. Корзинку помещают в реактор с весами Мак-Бена, внутренний диаметр трубки реактора 26 мм, и нагревают в токе аргона (75 л/ч) до 650°C со скоростью $10\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Выдерживают образец в токе аргона при 650°C в течение 30 мин, затем подают бутadiен-1,3 ($7,5$ л/ч) в течение 30 мин. Содержание углерода в полученном образце $58,7$ вес.%, остальное железо.
25
30
35

Бутadiен-1,3 отключают, образец охлаждают до 400°C со скоростью $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ вновь нагревают до 650°C со скоростью $15\text{--}20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и затем подают бутadiен-1,3 ($7,5$ л/ч) в течение 20 мин. Охлаждают полученный продукт в токе аргона до комнатной температуры. Состав продукта: углерод и железо, содержание углерода $83,7$ вес.%.
40
45

Пример 5. Оксид железа марки ОСЧ (размер зерен $0,5\text{--}1,0$ мм, удельная поверхность $10\text{ м}^2/\text{г}$) в количестве $0,27$ г загружают в кварцевую корзинку диаметром 22 мм. Корзинку помещают в реактор с весами Мак-Бена, внутренний диаметр трубки реактора 26 мм. Навеску нагревают до 650°C со скоростью $10\text{--}25^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в токе аргона (75 л/ч). Затем в реактор подают бутadiен-1,3 ($7,5$ л/ч), давление в реакторе $1,2$ атм. Через час бутadiен-1,3 отключают и выдерживают образец при 650°C в токе аргона в течение 15 мин. Содержание углерода в образце 40 вес.%, остальное железо.
50
55

После выдержки зауглероженного образца в инертной среде при 650°C в течение 15 мин, вновь подают бу-
65

тадиен-1,3, но уже в течение 10 мин. Затем бутадиен-1,3 отключают и охлаждают образец в токе аргона до комнатной температуры. Полученный продукт содержит 60 вес. % углерода, остальное — железо. Как видно, выдержка образца при температуре реакции в инертной среде привела к увеличению содержания углерода в продукте на 20% за 10 мин его контактирования с углеводородом.

Рентгенографический и электронографический анализ показывает, что межплоскостные расстояния углеродистых образований во всех примерах соответствуют графику.

Параллельно каждому примеру проводят процесс получения ферромагнитного графитированного материала известным способом с таким же временем контактирования подложки с углеводородными газами. Во всех случаях содержание углерода на подложках было в 1,5-2 раза меньше.

Использование изобретения сокращает длительность процесса в 1,5-2 раза.

Формула изобретения

1. Способ получения ферромагнитного графитированного материала,

включающий нагрев железосодержащей подложки до 650-720°C, подачу углеводородного газа над нагретой подложкой и прекращение подачи газа, отличающийся тем, что, с целью сокращения длительности процесса, после прекращения подачи газа подложку выдерживают в инертной среде или охлаждают с последующим нагреванием до 650-720°C и затем возобновляют подачу углеводородного газа.

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что подложку выдерживают в инертной среде при 650-720°C в течение 5-30 мин.

15 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что подложку охлаждают до 20-450°C.

4. Способ по пп.1-3, отличающийся тем, что прекращают и возобновляют подачу газа 1-5 раз.

20 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 380714, кл. С 21 В 15/02, заявлено 09.08.71.

2. Журнал "Carbon", 1970, т.8, № 3, с. 365-374 (прототип).

Редактор А. Павлюк Составитель В. Иванов
Техред О. Андрейко Корректор В. Сеницкая

Заказ 8582/10

Тираж 565

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4