

УДК 665.777.4

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КОКСОВАНИЕ АНТРАЦЕНА

© 2019 г. В. В. Чесноков¹, *, А. С. Чичкань¹, **, Е. А. Паукштис¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

*E-mail: chesn@catalysis.ru

**E-mail: AlexCsh@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2018 г.

После доработки 17.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Исследован процесс коксования антрацена в интервале температур 400–600°C. Показано, что при температуре 450°C начинается межмолекулярное взаимодействие двух молекул антрацена с отщеплением водорода и образованием С–С-связи между средними кольцами. Увеличение температуры коксования до 500–600°C приводит к образованию плохо окристаллизованного графита. В случае чистого антрацена происходит образование сферических частиц углерода размером около микрона. Добавка к антрацену углеродных нанотрубок приводит к образованию углеродной “шубы”, зачехляющей их поверхность. Толщина углеродной “шубы” зависит от температуры коксования. При температуре 450°C на поверхности углеродных нанотрубок наблюдается слой аморфного углерода толщиной 1–2 нм, а при температуре 600°C – 10–15 нм.

Ключевые слова: антрацен, углеродные нанотрубки, коксование.

DOI: 10.1134/S0028242119020059

Процесс коксования – один из наиболее экономически целесообразных путей переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющий, при минимуме затрат дополнительно получать ценные нефтепродукты, тем самым увеличивая глубину переработки нефти [1]. Замедленное коксование наиболее распространенный способ коксования. При образовании нефтяного кокса в реакционных аппаратах жидкая фаза постепенно переходит в твердую [2]. При рассмотрении вопросов интенсификации процесса коксования и повышения качества кокса внимание исследователей сосредоточено на технологических аспектах: времени пребывания сырья и температурных полях в объеме реактора, составе сырья и др. [3].

Элементный состав нефтяного кокса: 87–97% углерода, 1.5–8% водорода, остальное – азот, кислород, сера и металлы. Небольшое содержание гетероэлементов и металлов, а также возможность при прокаливании увеличивать свою электропроводность, делают нефтяной кокс незаменимым материалом, используемым в ряде отраслей промышленности. Установки замедленного коксования дают кокс большей частью в виде твердых пористых кусков. Такой кокс называют губчатым, так как по внешнему виду он напоминает губку черного цвета. Другой вид нефтяного кокса, который производят во все больших количествах, –

игольчатый. Он получил это название из-за своей структуры, состоящей из микроструктур удлинённой формы. Игольчатый кокс производят из высокоароматичного сырья. При производстве электродов предпочитают использовать игольчатый кокс, так как его удельное электрическое сопротивление и коэффициент температурного расширения меньше, чем у губчатого кокса. Иногда производится и третий вид кокса. Его называют коксовым орехом, так как он состоит из слипшихся шариков размером с орех [4]. Коксовый орех – нежелательный продукт, поскольку он не обладает ни высокой удельной поверхностью губчатого кокса, ни характерными для игольчатого кокса свойствами, позволяющими использовать последний для изготовления электродов.

Изучение процессов, протекающих в процессе замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков, имеет большое теоретическое и практическое значение, так как их познание позволяет управлять процессом с целью получения углеродных материалов с заранее заданными свойствами. В частности, в литературе уделяется значительное внимание модификации и карбонизации поверхности углеродных наноматериалов с целью улучшения взаимодействия между армирующими добавками и матрицей [5–7].

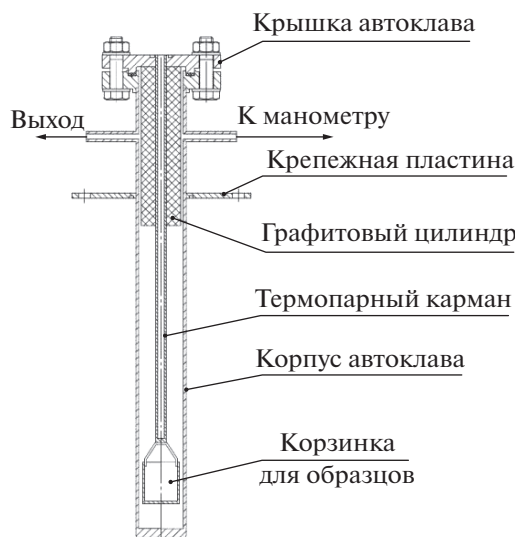


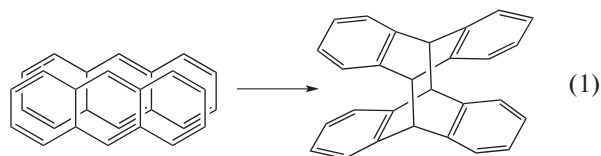
Рис. 1. Схема автоклава для коксования антрацена.

Первоначально процесс образования кокса из тяжелых нефтяных остатков рассматривали как особую форму термического крекинга [8]. Затем было показано [9–11], что процесс коксования нефтяных остатков представляет собой совокупность физико-химических процессов, протекающих по многостадийному параллельно-последовательному принципу изменения состояния жидкой фазы в результате испарения, реакций распада, выделения летучих веществ и последующих реакций уплотнения с образованием (на конечной стадии деструктивных превращений) карбоидов. Однако многие детали предложенного механизма до сих пор не ясны.

Различные углеводороды, содержащиеся в сырье, в условиях температуры коксования ведут себя по-разному. Наиболее склонны к реакции уплотнения и образованию кокса ароматические и полиароматические углеводороды. В настоящей работе в качестве модельного сырья использовали ароматическое соединение с конденсированными ядрами, а именно, антрацен.

В работе [12] впервые открыли димеризацию поликристаллического антрацена при высоком давлении и сдвиге. В работах [13, 14] показано, что димер, связанный по атомам углерода (9, 10–9', 10') центральных колец, отделен от невзаимодействующих молекул антрацена энергетическим барьером величиной 55 ккал/моль. При сближении параллельно расположенных друг над другом молекул (конфигурация “сэндвича”) по направлению, перпендикулярному плоскости ароматических колец, при расстоянии между молекулами в 2.3 Å для преодоления барьера достаточно давление ~10 кбар; давление ~60 кбар позволяет полностью преодолеть энергетический барьер при сближении с бесконечного расстояния [15, 16].

Указанная область давлений совпадает с экспериментом – кристаллический антрацен димеризуется при одновременном воздействии сдвига и давления ~15–30 кбар. Димеризация антрацена происходит по реакции присоединения (прежде всего [4+4]-циклоприсоединения) – по схеме (1) образования фотодимера из сэндвича (эксимера):



В работе [17] проведено моделирование каталитической реакции конденсации нафталина, которая рассматривается как первая стадия в процессе получения графеновых пластинок. Все катализаторы действуют как акцепторы водорода и приводят к образованию связи С–С между двумя молекулами нафталина. Аналогичные результаты получены для каталитической поликонденсации нафталина и его алкилпроизводных [18]. При наложении ультразвукового поля на бензольный раствор нафталина в присутствии галогенидов алюминия наблюдается межмолекулярная конденсация с образованием динафтила и перилена, а также присоединение бензола с образованием фенилнафталинов и дифенилнафталинов. Таким образом, в литературе имеются два возможных механизма димеризации ароматических углеводородов.

Данная работа посвящена изучению особенностей механизма коксования ароматического соединения с конденсированными ядрами – антрацена, а также влиянию углеродных нанотрубок (УНТ) на морфологию и кристаллическую структуру получающегося кокса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали антрацен производства компании “Интерхим” (Россия, “х. ч.”). Коксование антрацена проводили в автоклаве (рис. 1) при температурах 400–600°C и давлении 2–4 атм. Антрацен в количестве 2 г загружали в корзину автоклава, который помещали в печь, нагревая образец до заданной температуры. После достижения заданной температуры проводили выдержку образца в течение 2 ч.

В тех же условиях проводили коксование как чистого антрацена, так и антрацена, смешанного с углеродными нанотрубками (УНТ). УНТ были синтезированы путем разложения пропан-бутановой смеси (пропан – 80 моль %, бутан – 20 моль %) на катализаторе Fe₂O₃–MoO₃–CoO/Al₂O₃ при температуре 700°C [19]. Внешний диаметр трубок 7–26 нм, предпочтительно 8–12 нм. Длина УНТ достигала 10⁴ нм. Содержание

углеродных нанотрубок с указанными характеристиками в общей массе получаемых трубок составляла около 97.5%. УНТ подвергали обработке в смеси азотной и соляной кислот ($\text{HNO}_3 : \text{HCl} = 1 : 3$) для удаления остатков катализаторов роста. Однако наблюдалось лишь частичное удаление катализаторов роста (от 2.5 до 0.5 мас. % катализатора), что связано с блокировкой наночастиц катализатора углеродом.

Образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) на приборе JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0.14 нм по линиям.

Фазовый состав образцов исследовали рентгенографическим методом. Дифракционные данные были получены на дифрактометре ARL X'TRA с использованием излучения CuK_α с длиной волны 1.54184 Å сканированием по точкам. Интервал сканирования -5° – $90^\circ(2\theta)$, шаг сканирования -0.05° , накопление в точке -5 с. Фазовый анализ проводили с использованием баз дифракционных (PC-PDF) и структурных (ICSD) данных. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили, используя интегральную ширину пиков по формуле Селякова–Шеррера.

Измерения линий ИК-спектров осуществляли по методике диффузного отражения на спектрометре Shimadzu 8300, оборудованным приставкой DRS-8000 в диапазоне 400 – 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} . Для регистрации каждого спектра проводили усреднение по 400 сканам. Полученные спектры из шкалы отражения переводили в шкалу функции Кубелки–Мунка (Kubelka–Munk) $(F(R) = (1 - R)^2/2R)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ показал, что коксование антрацена при температуре 450°C не приводит к изменению его структуры. Следует отметить, что интенсивность рефлексов антрацена после коксования при температуре 450°C уменьшается по сравнению с исходным антраценом, что свидетельствует об изменении текстуры кристаллов антрацена и о его частичном превращении в рентгеноаморфные продукты.

Антрацен после коксования в автоклаве при температуре 450°C растворяли в хлороформе и анализировали с помощью хромато-масс-спектрометрии. Было установлено, что раствор содержал исходный антрацен и (в небольших количествах ~ 0.1 мас. %) соединения с массой 354. Так как молекулярная масса антрацена равна 178, то естественно предположить, что соединение с массой 354 представляет собой димер антрацена, потерявший два атома водорода. Кроме того, в про-

дуктах коксования присутствовали соединения, не растворяющиеся в хлороформе.

Для того, чтобы исследовать процессы, протекающие при коксовании антрацена, было проведено ИК-спектроскопическое исследование его исходного спектра и спектра после коксования при температурах 400 и 450°C . На рис. 2а показан спектр диффузного отражения исходного антрацена.

Спектр антрацена характеризуется набором большого числа узких линий. В области 2700 – 3250 см^{-1} наблюдаются линии СН-валентных колебаний ароматических колец. Область 1300 – 2000 см^{-1} относится к валентным колебаниям сопряженных ароматических колец. В диапазоне 800 – 1300 см^{-1} проявляются деформационные С–С–Н-колебания и смешанные валентные С–С-колебания и деформационные С–С–Н-колебания. Низкочастотный диапазон (менее 800 см^{-1}) обусловлен деформационными колебаниями молекулы антрацена в целом, когда ароматические кольца выходят из плоскости молекулы. В диапазоне 2000 – 2700 и выше 3100 см^{-1} наблюдаются составные колебания и обертона.

В целом спектры коксования антрацена при температурах 400 и 450°C изменяются мало, поэтому далее будем рассматривать только те диапазоны, где наблюдаются заметные изменения. Спектры коксования антрацена при температуре 500°C становятся мало интенсивными, похожими на спектры аморфного углерода и становятся неинформативными.

На рис. 3б показан диапазон 400 – 550 см^{-1} . Из спектров видно, что при нагревании при температуре 400°C имеет место исчезновение полосы 460 см^{-1} и увеличение интенсивности полосы 481 см^{-1} о чем свидетельствует изменение соотношения полос 467 и 481 см^{-1} . Этот эффект увеличивается при повышении температуры коксования до 450°C . Смещение полосы 460 см^{-1} в высокочастотную область является свидетельством того, что деформация плоскости становится энергетически более затратной, что может свидетельствовать о связывании ароматических колец двух молекул антрацена между собой.

На рис. 3в показаны спектры в области 1600 – 1750 см^{-1} . Спектры, измеренные после коксования антрацена при температуре 400°C практически не отличаются от спектра исходного. После коксования при температуре 450°C в спектрах резко увеличивается интенсивность слабых полос 1652 и 1685 см^{-1} . Эти полосы наблюдаются в диапазоне валентных колебаний ароматических колец и, следовательно, можно сделать вывод о появлении новых заместителей у ароматического кольца, возможно с образованием связи С–С.

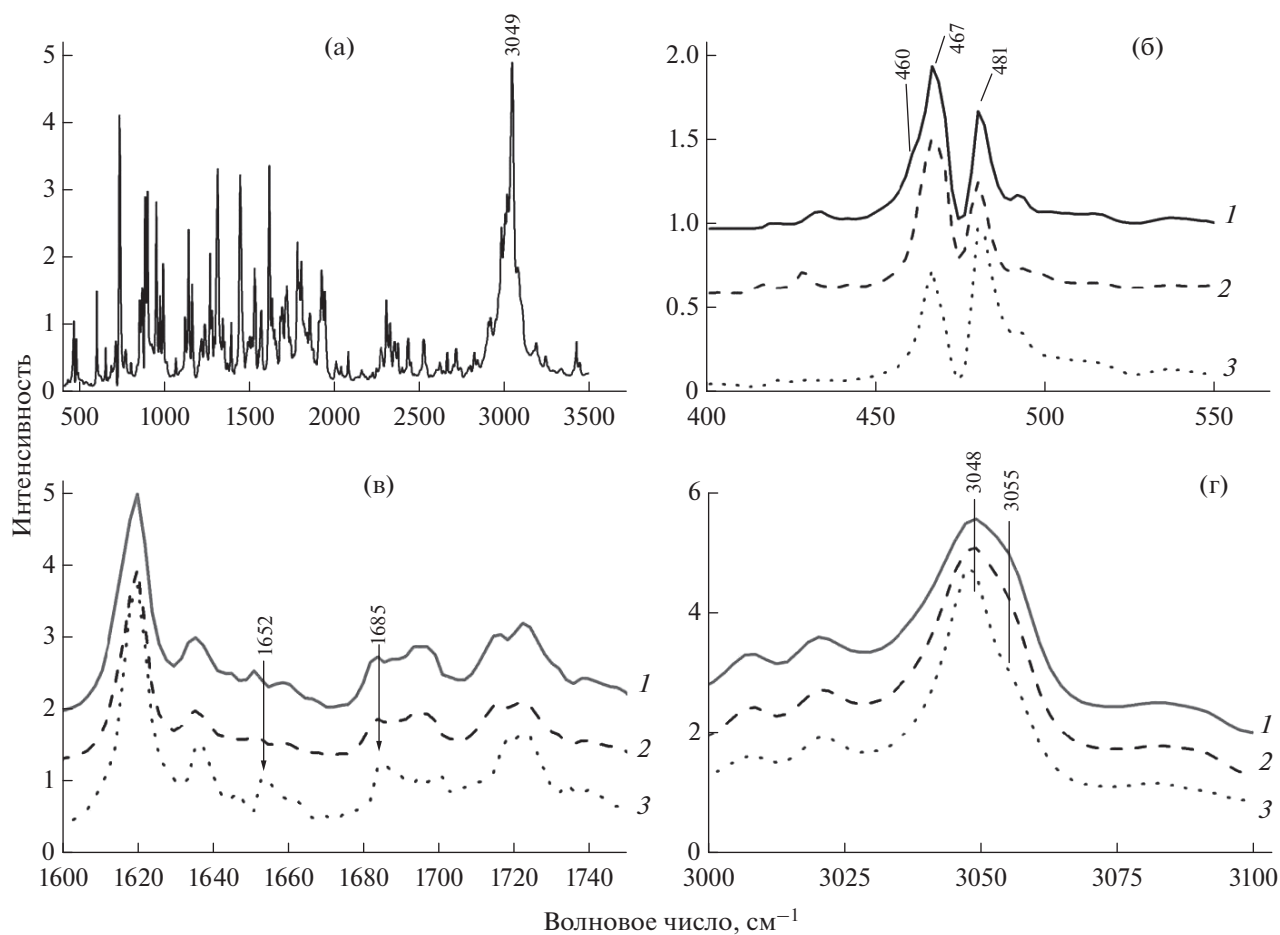


Рис. 2. Спектр диффузного отражения исходного антрацена (а), а также ИК-спектры для антрацена (кривые 1) и антрацена после коксования при температурах 400°C (кривые 2) и 450°C (кривые 3 в различных областях: (б) 400–550 см^{-1} ; (в) 1600–1750 см^{-1} ; (г) 3000–3100 см^{-1}).

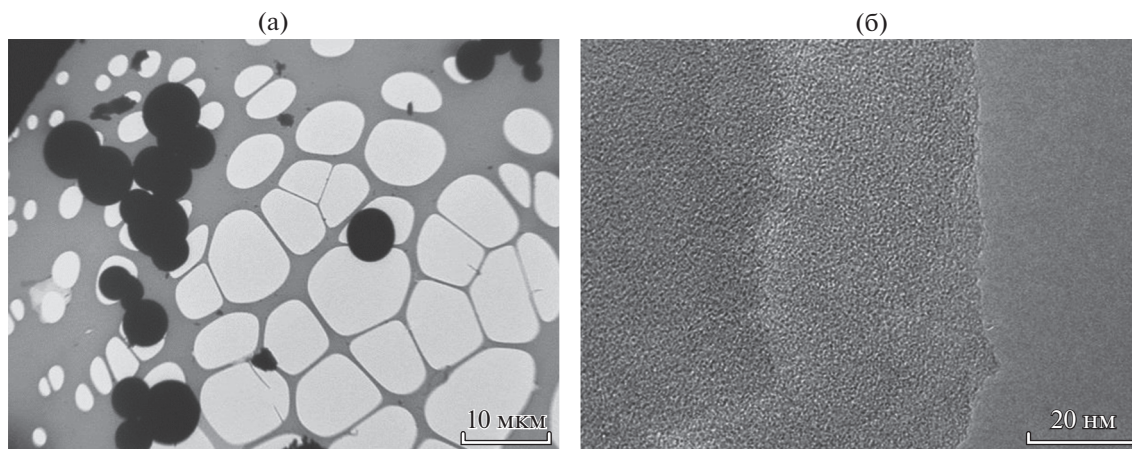


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки графитоподобного углеродного материала, образовавшегося из антрацена, прокаленного при температуре 600°C (а); край сферической частицы при высоком увеличении (б).

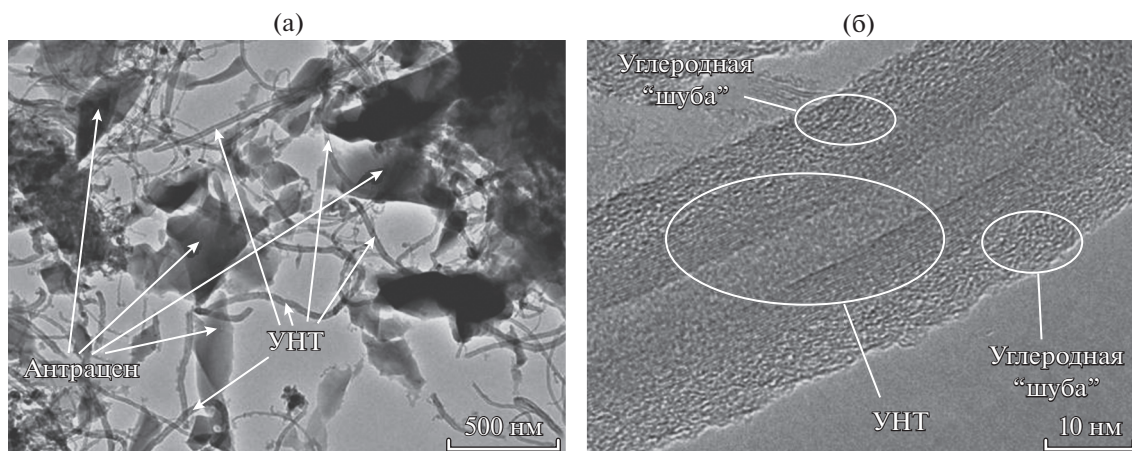
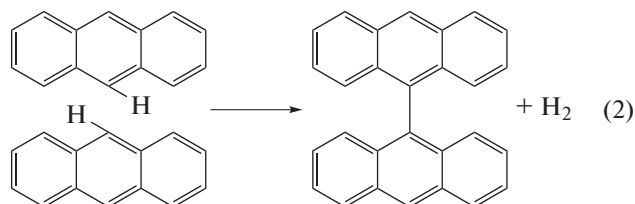


Рис 4. Электронно-микроскопические снимки: (а) композиция из УНТ и кристаллов антрацена, полученная при коксовании антрацена при температуре 450°C; (б) УНТ, покрытые “углеродной шубой”, полученные после коксования смеси “УНТ–антрацен” при температуре 600°C.

На рис. 3 г показаны спектры в области СН-валентных колебаний. Из рисунка видно, что у исходного антрацена самые интенсивные полосы СН-валентных колебаний проявляются при частотах 3048 и 3055 см⁻¹. Более интенсивную полосу 3048 см⁻¹ можно отнести к СН-валентным колебаниям концевых ароматических колец, а более слабую полосу 3055 см⁻¹ – к центральному кольцу, так как содержание соответствующих фрагментов у антрацена по количеству относится как 4 : 1. При коксовании интенсивность полосы 3055 см⁻¹ относительно полосы 3048 см⁻¹ снижается и это особенно заметно для образца, коксованного при температуре 450°C.

Таким образом, можно заключить, что при коксовании антрацена начинается межмолекулярное взаимодействие соседних молекул между собой. В этом процессе, вероятно, участвуют атомы водорода среднего ароматического кольца. Вначале возмущаются и затрудняются деформации плоскости антрацена и далее отрываются атомы водорода от центрального ароматического кольца с образованием связей С–С между отдельными молекулами антрацена (2):



Полученные результаты согласуются с концептивным механизмом образования кокса через реакции полимеризации и конденсации [20].

Коксование антрацена при температурах выше 500°C приводит к появлению на рентгенограммах графитоподобной углеродной фазы. По-

вышение температуры коксования антрацена до 600°C приводит к образованию более окристаллизованного углеродного материала с размером ОКР менее 20 Å.

Электронно-микроскопические исследования показали, что графитоподобный углеродный материал имеет сферическую морфологию (рис. 3а). Из рис. 3б видно, что этот же углеродный материал имеет плохо упорядоченную структуру.

В работе изучено также влияние добавки к антрацену углеродных нанотрубок на процесс коксования. Методом рентгенографии было установлено, что использовавшиеся в работе УНТ представляют собой упорядоченный графит. На рентгенограммах образцов области углов $\sim 26^\circ$ (2θ) наблюдается интенсивная линия графита. Межплоскостное расстояние УНТ равно $d_{002} = 3.39$ Å. Методом термодесорбции аргона была измерена удельная поверхность УНТ, которая составляла 250 м²/г.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после коксования композита “УНТ–антрацен” при температуре 450°C в продуктах реакции наблюдается смесь, состоящая из УНТ и углеродных пластинок, преимущественно состоящих из кристаллов антрацена (рис. 4а). Уже при температуре 450°C начинается взаимодействие между антраценом и УНТ. На поверхности УНТ наблюдается слой аморфного углерода толщиной 1–2 нм. С увеличением температуры коксования до 500°C толщина слоя аморфного углерода, покрывающего УНТ, растет до 2–4 нм, а при температуре 600°C толщина достигает 10–15 нм.

Таким образом, при добавлении УНТ существенно меняется морфология образующего кокса. В случае чистого антрацена происходит обра-

зование сферических частиц плохо окристаллизованного углерода размером 2–5 микрон. Добавка углеродных нанотрубок приводит к образованию так называемой углеродной “шубы” (рис. 4б), зачехляющей поверхность УНТ. Следовательно, УНТ выступают как зародыши для образования фазы кокса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс коксования антрацена в интервале температур 400–600°C. Показано, что при температуре 450°C начинается межмолекулярное взаимодействие двух молекул антрацена с отщеплением водорода и образованием С–С-связи между средними кольцами. Увеличение температуры коксования до 500–600°C приводит к образованию плохо окристаллизованного графита. В случае чистого антрацена происходит образование сферических частиц углерода размером 2–5 микрон. Добавка углеродных нанотрубок приводит к образованию углеродной “шубы”, зачехляющей поверхность УНТ. Углеродные нанотрубки выступают как зародыши новой фазы. Толщина углеродной “шубы” зависит от температуры коксования. При температуре 450°C на поверхности УНТ наблюдается слой аморфного углерода толщиной 1–2 нм, а при температуре 600°C – 10–15 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – проект № 17-73-30032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гэри Дж.Х., Хэндверк Г.Е., Кайзер М.Дж.* / Технологии и экономика нефтепереработки. С.-Пб.: ЦОП “Профессия”, 2013. С. 118.
2. *Походенко Н.Т., Брондз Б.И.* / Получение и обработка нефтяного кокса. М.: Химия, 1986. 93 с.
3. *Кретинин М.В.* / Механотехнологические аспекты производства нефтяного кокса. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. 328 с.
4. *Mochida I., Furuno T., Korai Y., Fujitsu H.* // Oil Gas J. 1986. V. 84. № 6. P. 51.
5. *Krasnikova I.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Krivoshapkin P.V., Korneev D.V.* // Composites Communications. 2018. V. 7. P. 65.
6. *Wang Q., Wen G., Chen J., Su D. S.* // J. of Materials Science & Technology. 2018. V. 34. № 11. P. 2205.
7. *Shen B., Zhu Z., Zhang J., Xie H., Bai Y., Wei F.* // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 7. Номер статьи: 1705844.
8. *Красюков А.Ф.* Нефтяной кокс. М.: Химия, 1966. 264 с.
9. *Левинтер М.Е., Медведева М. И., Панченков Г.М., Асеев Ю.Г., Недошивин Ю.Н., Финкельштейн Г.Б., Галиакбаров М.Ф.* // Химия и технология топлив и масел. 1966. № 9. С. 31.
10. *Левинтер М.Е., Медведева М. И., Панченков Г.М., Агапов Г.И.* // Химия и технология топлив и масел. 1966. № 11. С. 25.
11. *Руденко А.П.* Современные проблемы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 3. С. 263
12. *Polítov A.A., Fursenko B.A., Prosanov I.Yu., Boldyrev V.V.* // Int. J. Mechanochem. Mech. Alloy. 1994. V. 1. № 3. P. 172.
13. *Тапилин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П., Политов А.А.* // Журн. структур. химии. 2008. Т. 49. № 4. С. 609.
14. *Тапилин В.М., Булгаков Н.Н., Чупахин А.П., Политов А.А., Друганов А.Г.* // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 4. С. 664.
15. *Политов А.А., Фурсенко Б.А., Болдырев В.В.* // Докл. АН. 2000. Т. 371. С. 59.
16. *Политов А.А., Чупахин А.П., Тапилин В.М., Булгаков Н.Н., Друганов А.Г.* // Журн. структур. химии. 2010. Т. 51. № 6. С. 1103.
17. *Shinkarenko O.A., Safonova R.A., Kolesnikova A.S., Al-Alwani Ammar J.K., Pozharov M.V., Glukhovskoy E.G.* // Applied Surface Science. 2017. V. 424. P. 177.
18. *Голоунин А.В., Маракушина Е.Н., Храменко С.А.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 12. С. 2026.
19. *Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чичкань А.С.* // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 803.
20. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.