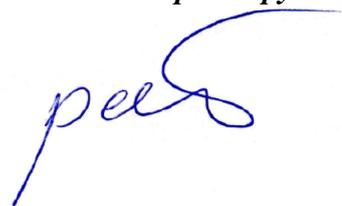


На правах рукописи



Райская Евгения Александровна

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

Специальность: 1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Омск – 2024

Работа выполнена в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал).

Научный **Бельская Ольга Борисовна**

руководитель: кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник отдела каталитических процессов в Центре новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (Омский филиал).

Официальные **Егорова Светлана Робертовна**

оппоненты: доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник НИЛ «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;

Локтева Екатерина Сергеевна

доктор химических наук, доцент, профессор кафедры физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова».

Ведущая Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
организация: «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук», г. Красноярск.

Защита состоится «06» декабря 2024 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.350.02, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет», по адресу: 644050, Омск, пр. Мира, дом 11, Главный корпус, ауд. П-202.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Омский государственный технический университет» и на сайте www.omgtu.ru.

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенный печатью учреждения, просим направлять по адресу: 644050, г. Омск, пр. Мира, дом 11, ученому секретарю диссертационного совета 24.2.350.02. Тел.: 8(3812) 62-85-58 внутр: 4246, e-mail: dissov_omgtu@omgtu.ru.

Автореферат разослан «___» _____ 2024 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.350.02,
кандидат химических наук



Букашкина Татьяна Леонидовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы диссертации.

В зависимости от требований адсорбционного или каталитического процесса и условий их проведения используются углеродные материалы различной природы: активные угли, технический углерод, графит, углеродные волокна, нанотрубки, аэрогели т.д. Одним 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, благодаря “ажурности” трехмерной структуры, низкую плотность, высокую внешнюю поверхность и низкое сопротивление движению высокоскоростных потоков через объем такого материала.

Несмотря на значительное количество работ по получению пеноуглеродных материалов (J. Feng, X. Wang, K. Prabhakaran), большинство реализованных синтезов связаны с использованием концентрированных кислот, органических растворителей и повышенного давления, а полученные материалы, как правило, содержат в своем составе гетероатомы и примеси металлов (C. Chen, H. Zhang), что значительно уменьшает чистоту продукта.

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/см³) 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.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы. Работа изложена на 131 страницах, включает 59 рисунков, 17 таблиц, список литературы из 126 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во Введении обоснованы актуальность темы, сформулирована цель исследований, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, перечислены основные положения, выносимые на защиту, приведена практическая значимость результатов.

В Первой главе обобщены литературные данные, посвященные исследованию углеродных пен различного типа, проанализированы области их применения. Рассмотрены способы получения углеродных пен из предшественников различной природы, а также представлено описание процессов, происходящих при формировании ячеистой структуры. По результатам литературного обзора сформулирована цель работы и поставлены задачи исследования.

Во Второй главе описаны экспериментальные установки и методики проведения и обработки результатов. Получение ячеистого пеноуглерода осуществляли двухстадийным способом. На первой стадии получали сконденсированные жидкие продукты пиролиза пропан-бутановой смеси, затем проводили их высокотемпературное ($T=850^{\circ}\text{C}$) вспенивание с формированием углерода ячеистой структуры (Рис. 1).

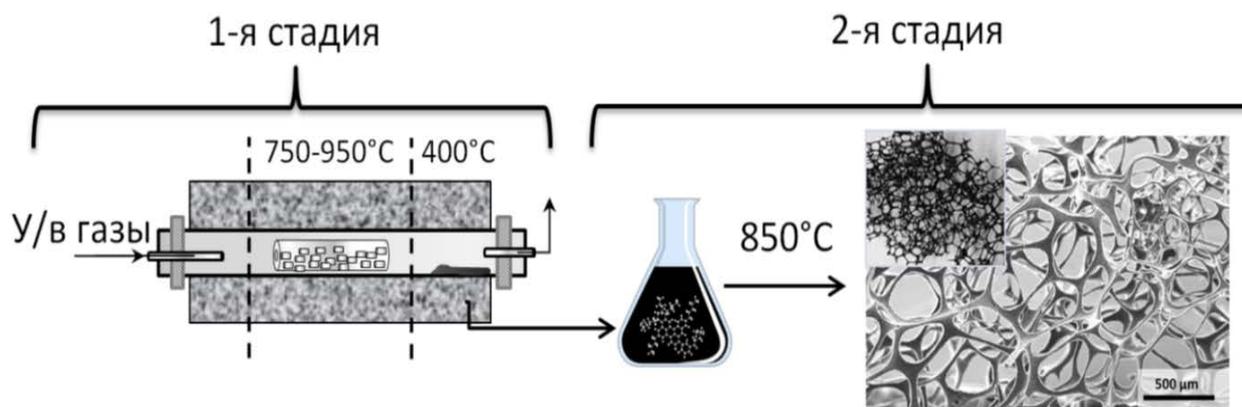


Рис. 1. Схема получения ячеистого пеноуглерода.

Изложены методы исследования состава жидких продуктов пиролиза, состава, структуры и свойств ячеистого пеноуглерода. Описаны методики определения каталитических и сорбционных характеристик данного материала.

В Третьей главе приведены данные об оптимизации условий процесса пиролиза пропан-бутановой смеси с целью получения предшественника ячеистого пеноуглерода, результаты исследования строения и свойств ячеистого пеноуглерода (ПУ-Я) полученного конденсационным способом вспенивания, а также данные о возможности модифицирования поверхности и структуры пеноуглерода.

Влияние условий процесса пиролиза пропан-бутановой смеси на выход жидких продуктов

В ходе пиролиза пропан-бутановой смеси происходит образование не только жидких продуктов (ЖПП), которые являются целевым компонентом при получении пеноуглерода, но и побочных газообразных и твердых углеродсодержащих (сажа) (ТПП) продуктов. При оптимизации процесса с целью получения максимального выхода жидких продуктов была установлена взаимосвязь между выходом ЖПП и рядом параметров процесса пиролиза: концентрацией углеводородного газа (50, 70, 100 об.%) в его смеси с инертным газом, скоростью потока газовой смеси (10, 20, 40 мл/мин), составом углеводородного газа (варьировалось объемное соотношение между пропаном и бутаном в их смеси $C_3:C_4 = 4:1$), температурой процесса (750°C, 850°C, 950°C), природой газа-разбавителя (гелий, аргон, азот).

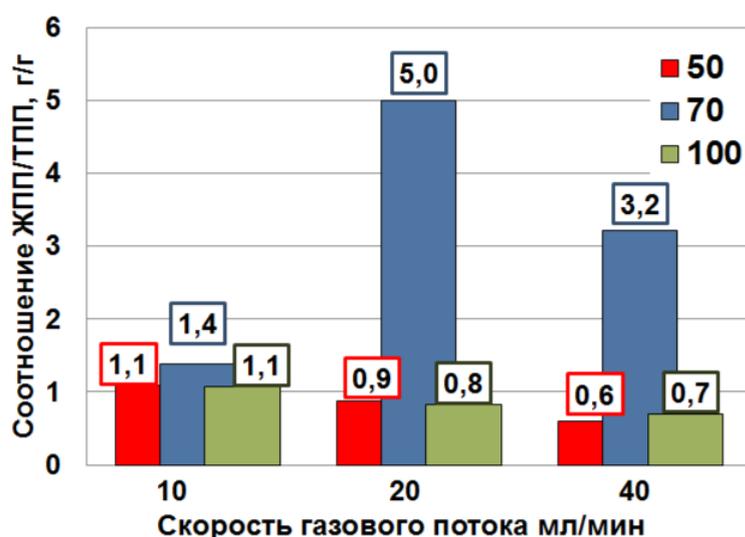


Рис. 2. Влияние скорости газового потока и содержания углеводородного газа на соотношение ЖПП/ТПП ($T=850^{\circ}C$, среда – He, $\tau=360$ мин).

Анализ полученных данных (Рис. 2) показал, что зависимость массового отношения ЖПП/ТПП от содержания углеводородных газов в их смеси с инертным газом носит экстремальный характер. Оптимальным является содержание углеводородов 70 об.%, при котором скорость образования ЖПП почти в 5 раз превышает скорость образования ТПП.

При исследовании влияния состава углеводородного газа было установлено, что при соотношении $C_3:C_4=4:1$ выход жидких продуктов на 30% выше, а отношение ЖПП/ТПП в 3,7 раз больше по сравнению со смесью $C_3:C_4=1:4$. В случае преобладания в смеси пропана вклад реакции дегидрирования более выражен по сравнению с разрывом C–C связей, что благоприятно для последующих реакций циклизации и ароматизации.

Повышение температуры процесса с 750 до 950°C привело к увеличению конверсии до 98,8%, которое, однако, сопровождалось увеличением в большей степени скорости образования ТПП по сравнению со скоростью образования ЖПП. Максимальное значение соотношения ЖПП/ТПП наблюдалось при температуре 750°C, однако количество жидких продуктов при этом в 15 раз меньше по сравнению с аналогичным процессом, проведенным при температуре 850°C.

Замена инертного газа гелия, на более доступные аргон и азот, не приводит к существенному изменению массового выхода жидких продуктов.

Исследование состава жидких продуктов пиролиза

Согласно данным элементного анализа жидкие продукты пиролиза пропан-бутановой смеси представляют собой смесь углеводородов, содержащую 95 мас.% углерода и 4 мас.% водорода, что характерно для состава полициклических ароматических соединений.

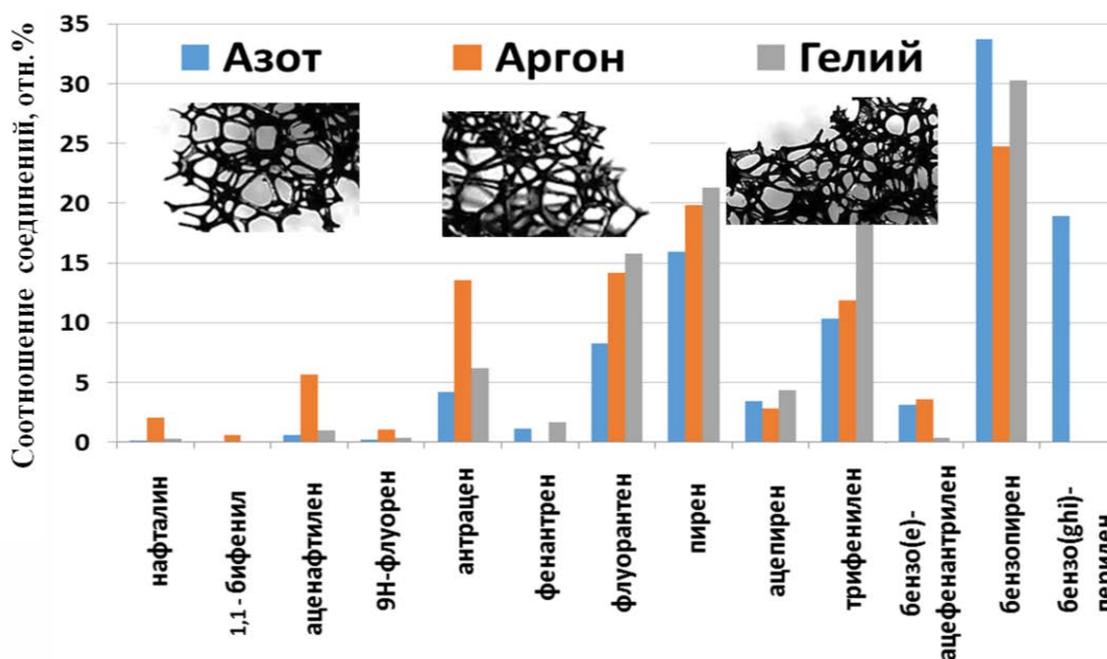


Рис. 3. Процентное соотношение основных соединений в жидких продуктах пиролиза пропан-бутановой смеси в зависимости от природы инертного газа разбавителя.

Численный анализ большого объема данных ХМА позволил выделить 13 основных компонентов (программное обеспечение Парсер), содержащихся во всех образцах (нафталин, 1.1'-бифенил, аценафтилен, 9Н-флуорен, антрацен, фенантрен, флуорантен, пирен, ацепирен, трифенилен, бенз[е]ацефенантрилен, бензопирен, бензо[ghi]перилен) и установить, что наибольшее количество полиядерных структур, содержащих пять ароматических колец, наблюдается при проведении пиролиза в среде азота, в то время как 2-3 цикловые соединения в большей степени образуются в среде аргона (по сравнению с азотом и гелием) (Рис. 3).

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.

Установлено, что компонентный состав представлен преимущественно алкано-циклоалкановыми углеводородами (АЦУ), растворимыми в легких алканах, и полиароматическими (ПАУ), нерастворимыми в алканах, но растворимыми в хлороформе.

В присутствии азота образуется максимальное количество ПАУ, что в дальнейшем приводит к более высокому выходу ячеистого пеноуглерода (Табл. 1). Таким образом, несмотря на то, что более высокий выход ЖПП наблюдается в среде гелия, состав этих продуктов не является оптимальным для получения пеноуглерода. Поэтому в дальнейшем процесс пиролиза углеводородных газов проводили в среде азота.

Таблица 1. Компонентный групповой состав.

Среда пиролиза	Содержание, % масс.			
	АЦУ		ПАУ	Нераст. остаток (сажа, карбены)
	АУ	ЦУ		
N ₂	9,5	4,1	72,0	0,3
	Сумма 14,2			
He	23,4	4,5	51,2	2,5
	Сумма 27,9			
Ar	38,4	10,4	39,3	2,9
	Сумма 48,8			

Структурно-групповой анализ, выполненный по методике, разработанной в ИХН СО РАН, и основанный на совместном использовании результатов измерений элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии, позволил установить, что усредненная молекула ЖПП является моноблочной, полиароматической, со средней молекулярной массой 240 атомных единиц массы и содержит приблизительно двадцать атомов углерода.

Формирование и трансформация мезофазы

Пребывание продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси в низкотемпературной зоне реактора (400°C), приводит к вторичной термополиконденсации исходных структур. Данные условия соответствуют условиям формирования мезофазы, содержащей соединения с высокой степенью ароматичности (Рис. 4).

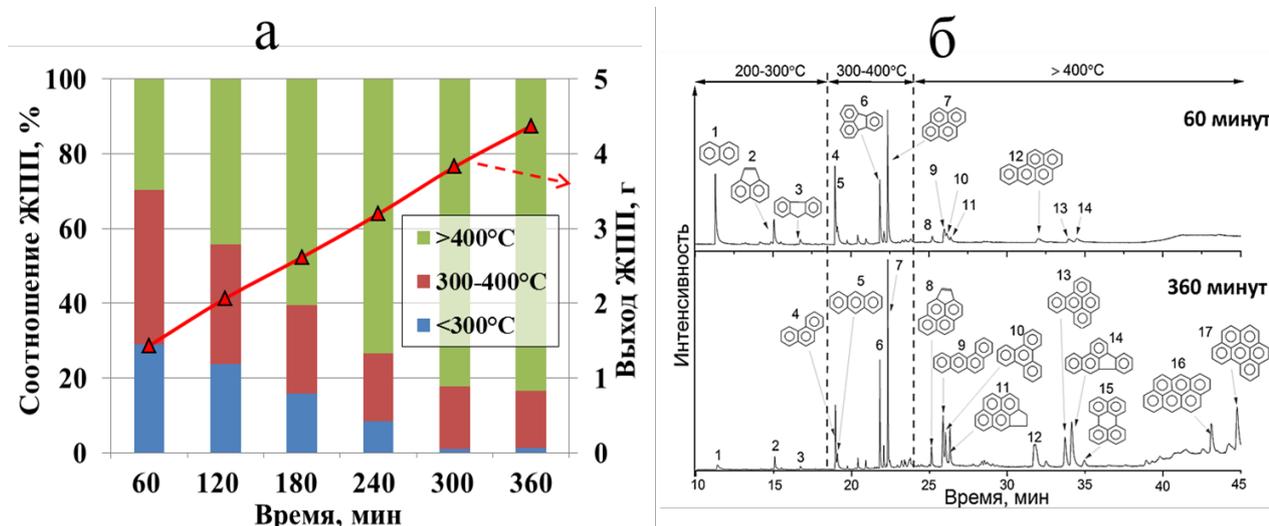


Рис. 4. Изменение выхода и состава компонентов ЖПП (по трем диапазонам температур кипения: 200–300°C, 300–400°C, выше 400°C) во времени (а), хроматограммы ЖПП при их накоплении 60 и 360 минут (б).

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 являлось незначительным).

Ароматические фрагменты, ориентируясь в параллельных плоскостях, обеспечивают взаимный контакт для наибольшего числа атомов. При этом

ароматические слои удерживаются метиленовыми мостиками, присутствие которых подтверждается данными структурно-группового и количественного элементного анализа.

При быстром высокотемпературном (850°C) нагреве происходит деструкция метиленовых мостиков, а образующиеся при этом углеводороды совместно с другими более низкомолекулярными соединениями в составе ЖПП (нафталин, антрацен и их гомологи) действуют как пенообразователи. Оставшиеся полиароматические слои становятся мобильными и образуют вязко-пластичную систему (мезофазную матрицу). Пузырьки углеводородных газов, коалесцируют, а их перемещение из объёма 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. Рост газовых пузырьков приводит к соприкосновению-трех пузырьков, образуя структуру Плато-Гиббса, имеющую в разрезе форму треугольника с вогнутыми внутрь сторонами (треугольник Плато), вследствие чего формируется устойчивая полиэдрическая структура пены. Одновременно с пенообразованием происходит карбонизация углеводородного предшественника.

Строение ячеистого пеноуглерода.

Проведение вспенивания в отсутствие кислорода позволяет получить пеноуглерод, ячейки которого закрыты углеродными пленками (закрытоячеистую структуру — ПУ-Я(З)). Согласно данным СЭМ (Рис. 5 а, б), углеродный каркас такого материала состоит из углеродных каналов толщиной 60-150 мкм, которые соединяются в узлах, расстояние между которыми составляет 75-600 мкм, а толщина углеродной пленки составляет 70-80 нм (Рис. 5 в).

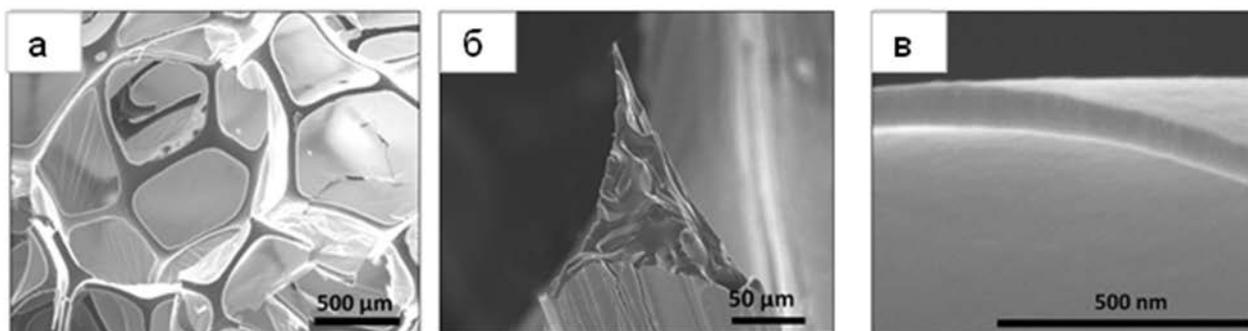


Рис. 5. СЭМ-изображения ПУ-Я(З) (а) с сформированным треугольником Плато (б) и углеродной пленки (в).

Анализ сечения углеродных каналов показал, что, как следствие растяжения слоев мезофазы в различных направлениях, на отдельных участках углеродного каркаса ячеистого пеноуглерода, наблюдается присутствие слоистых дисклинаций различного типа (изгиб, скручивание и др.) (Рис. 6).

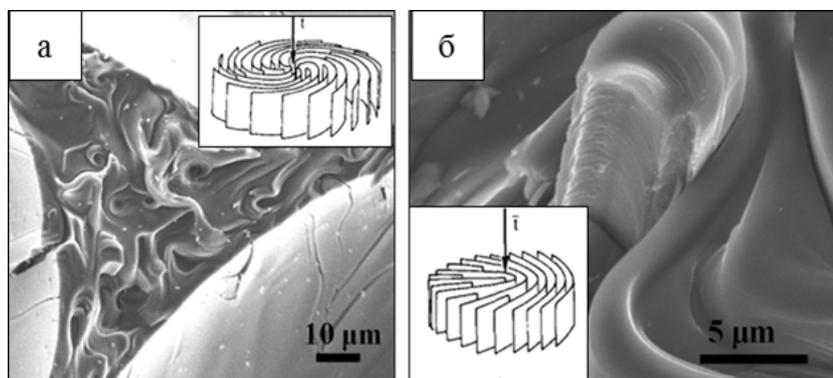


Рис. 6. Слоистые клиновые дисклинации, кручения (а), изгиба (б).

Изображения в двоичное изображение позволило обнаружить, что слои искривлены и случайным образом ориентированы, их длина составляет 1–2 нм, а расстояние между ними лежит в интервале значений 0,5–1,1 нм с максимумом распределения при 0,70 нм.

Анализ ПЭМ-изображений углеродной пленки (Рис. 7 б) позволил выявить области с выраженными признаками упорядоченности графеновых слоев.

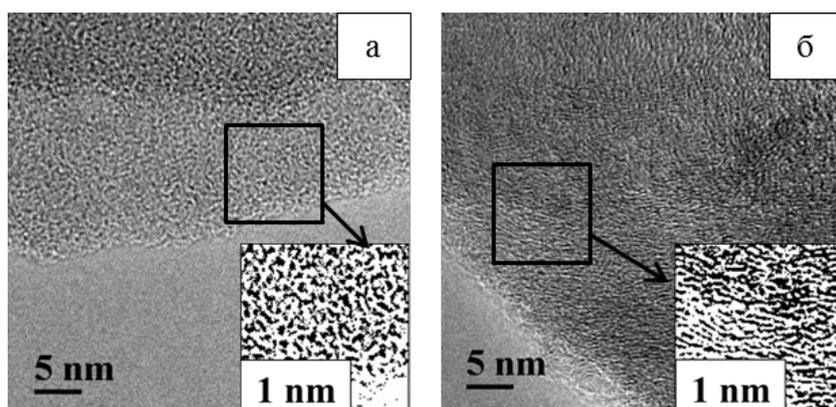


Рис. 7. ПЭМ изображения структуры каркаса (а) и плёнки ячеистого углерода (б). Область, выделенная квадратом – ЭМ изображения, представленные в двоичном виде.

Для формирования открытоячеистой структуры пеноуглерода и оценки суммарного массового вклада углеродных пленок была проведена окислительная обработка при температуре 850°C. Потеря массы материала при

Исследование каркаса углеродного материала, методом ПЭМ показало (Рис. 7 а), что взаимная ориентация графеновых слоёв характеризуется типичной для аморфного углерода картиной.

Компьютерное преобразование ЭМ

преобразование ЭМ изображения в двоичное изображение позволило обнаружить, что слои искривлены и случайным образом ориентированы, их длина составляет 1–2 нм, а расстояние между ними лежит в интервале значений 0,5–1,1 нм с максимумом распределения при 0,70 нм.

Межплоскостные расстояния для таких областей находятся в диапазоне 0,4 нм–0,9 нм. Разница в межплоскостных расстояниях, полученных для углеродного каркаса и пленки, по-видимому, связана с различным натяжением углеродной пленки в средней части и на периферии ячейки.

полном удалении углеродных пленок не превышает 0,4 мас.%, что свидетельствует о малом вкладе углеродных пленок в ПУ-Я. Элементный и энергодисперсионный анализы показали увеличение содержания кислорода от 2 до 7 мас.% при переходе от ПУ-Я(3) к ПУ-Я.

Рентгеноструктурный анализ показал, что дифракционная картина ПУ-Я является типичной для углеродных материалов с низкой упорядоченностью. Межплоскостное расстояние (d_{002}) равно 0,365 нм, продольный размер структурных элементов (L_a) равен 6,1 нм, а толщина пакета слоев (L_c) равна 1,9 нм. Наличие неупорядоченных аморфных структур подтверждается также данными спектроскопии комбинационного рассеяния света. Спектр первого порядка ($1000-2000 \text{ см}^{-1}$) содержит две характерные полосы G и D. Расширенный пик D и отношение интенсивности I_D/I_G , равное 1,0, свидетельствуют о довольно высокой степени структурной неупорядоченности 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 d_{002} , а также меньшие размеры L_a и L_c (Табл. 2).

Кроме того, полученная полиэдрическая углеродная пена характеризуется низким значением удельной поверхности: $S_{\text{БЭТ}} \leq 25 \text{ м}^2/\text{г}$, в материале фактически отсутствуют как мезо, так и микропоры, а адсорбционная поверхность создается геометрической поверхностью самого материала. Определяемая величина удельной поверхности формируется благодаря присутствию на гранях пеноуглерода дефектов - щелей и трещин. Формирование пенообразной структуры позволяет достичь экстремально низкой объемной плотности ($0,02 \text{ г}/\text{см}^3$), при этом истинная плотность данного материала (ρ_{He}), полученная с использованием гелиевого пикнометра, сопоставима с УМ-145 и составляет $1,87 \text{ г}/\text{см}^3$ (Табл. 2).

Функционализация поверхности ячеистого углерода

Изменение функциональных свойств поверхности важно для расширения возможностей использования углеродного материала. Для этого были использованы традиционные методы окисления поверхности как с применением газофазного окисления CO_2 при температуре 350°C , так и жидкофазного - растворами азотной кислоты и перекиси водорода (с варьированием концентрации окислителя, температуры и продолжительности воздействия). Состав и количество кислородсодержащих групп были определены с использованием ИК спектроскопии и метода Бёма (Бёзма) соответственно. При газофазном окислении – CO_2 (3 ч) и обработке 33%-ной

H_2O_2 не наблюдалось заметного изменения химического состава поверхности; содержание функциональных групп увеличилось на 40 и 20 отн.% по сравнению с исходным ПУ-Я. Жидкофазное окисление с использованием 70%-ной HNO_3 позволило более чем в два раза увеличить концентрацию функциональных групп на поверхности от 0,23 до 0,53 мэкв/г, преимущественно за счет образования карбоксильных групп.

Для развития геометрической поверхности ПУ-Я предложено газофазное модифицирование, заключающееся в термическом разложении C_3-C_4 углеводородного газа, проходящего через слой ПУ-Я. В течение первых трех часов обработки продукты пиролиза формировали слои пироуглерода на поверхности ПУ-Я-3, что приводило к сглаживанию дефектов поверхности (Рис. 8 а, г). При этом осаждающиеся твердые продукты пиролиза служили основой для последующего формирования столбчатых структур ПУ-Я-6 (Рис. 8 б, д).

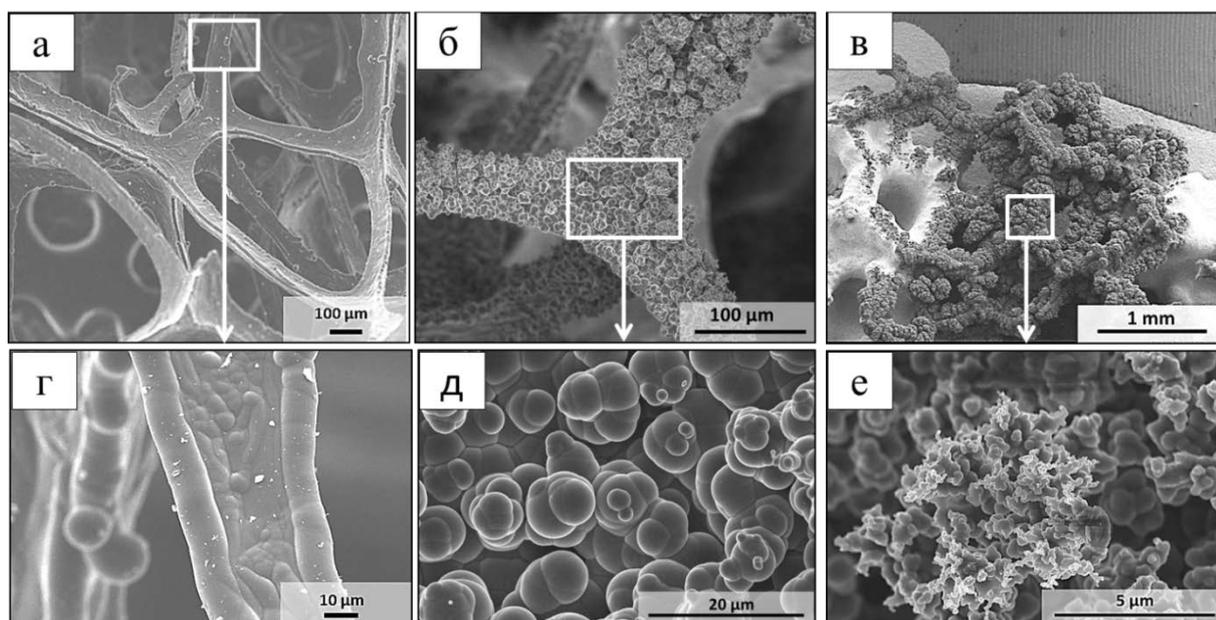


Рис. 8. СЭМ ячеистого углерода при газофазном модифицировании в условиях $T=850^{\circ}C$, 50% Ar, 20 мл/мин в течение: а, г – 3 ч; б, д – 6 ч; в, е – 9 ч.

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. 8 в, е).

Согласно данным РФА (Табл. 2) в течение первых трех часов газофазного модифицирования пропан-бутановой смесью ПУ-Я происходило незначительное уменьшение величины межплоскостного расстояния от 0,365 до 0,357 нм, связанное, вероятно, с отложением слоев пироуглерода на поверхности ПУ-Я. Увеличение времени воздействия привело к уширению линии d_{002} и ее смещению в область меньших углов в результате большей

степени разупорядоченности структуры и увеличения межплоскостного расстояния до 0,368 нм. Данные изменения, а также рост соотношения интенсивностей полос I_D/I_G в рамановском спектре, по-видимому, связаны с увеличением доли аморфного углерода при формировании столбчатых сферолитовых структур на поверхности ПУ-Я.

Таблица 2. Структурные характеристики ПУ-Я (по данным рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии) в сравнении с УМ-145.

Название образца	d_{002} , нм	L_c , нм	L_a , нм	I_D/I_G	Истинная плотность (ρ_{He}), г/см ³
ПУ-Я	0,365	1,9	6,1	1,00	1,87
ПУ-Я-3	0,357	1,8	6,3	1,24	-
ПУ-Я-6	0,360	1,9	6,5	1,23	-
ПУ-Я-9	0,358	2,0	5,7	1,23	-
УМ-145	0,369	1,7	4,6	1,40	1,86

В Четвертой главе представлены результаты исследований по перспективным направлениям использования данного материала в качестве нефтесорбента и носителя катализатора. Показана также возможность получения материала схожей морфологии из технических продуктов нефтепереработки.

Возможность применения данного материала в качестве нефтесорбента и носителя катализатора.

Результаты экспериментов показали, что полученный пеноуглерод обладает высокой термической и химической стабильностью: сохраняет свою структуру при выдержке в среде аргона при температуре 1200°C (6 ч) и воздействии серной кислоты как при комнатной температуре (конц. 96%, 48 ч), так и при температуре 150°C (конц. 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 нефтяных загрязнений с поверхности воды, а также углеродного носителя для палладиевых катализаторов.

Использование, как сорбента нефтяных загрязнений с водной поверхности.

Доступность (открытость) всей поверхности ПУ-Я и экстремально низкая насыпная плотность $0,02 \text{ г/см}^3$ позволяют использовать данный материал для поглощения жидких углеводородов с поверхности воды. Результаты тестирования ПУ-Я и других пеноуглеродов по отношению к нефтепродуктам (в соответствии с ГОСТ 33627-2015) представлены в табл. 3. ПУ-Я обладает высокой сорбционной способностью по отношению к нефти и выбранным нефтепродуктам и сохраняет свою плавучесть более 30 дней. Сорбционная способность ПУ-Я растет при увеличении плотности водной фазы (при использовании соленой воды с $\rho=1027 \text{ кг/м}^3$) и уменьшается при разрушении ячеек материала (при использовании более мелкой фракции).

Таблица 3. Сорбционная способность углеродных материалов ПУ-Я, ПУ-Т (описание дано ниже) и других пеноуглеродов по отношению к нефтепродуктам 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
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	9,2	11,6	18,3	19,4	10,1	12,0
	1÷2	6,5	8,3	8,9	10,1	6,8	7,6
	0,5÷1	6,0	6,9	4,9	5,6	4,8	5,9
	<0,5	5,1	5,7	4,0	5,2	3,4	4,5
ПУ-Т (8÷12,5)		17,6	19,4	20,3	23,8	14,1	16,9
Терморасширенный графит [1]		6÷15					
Пеноуглерод из сахарозы [2]		4,5	--	--	--	--	--
Пеноуглерод из полиэтилена [3]		2,8÷7,2 (по отношению к различным маслам и органическим растворителям)					
Пеноуглерод из лигнина [4]		--	--	7,8	--	--	--

ПУ-Я как сорбент не содержит гетероатомов и минеральных компонентов и после использования может быть утилизирован сжиганием. Однако высокая термостабильность позволяет проводить его окислительную регенерацию при 500°C. Использование ПУ-Я в течение трех циклов абсорбции нефти и окислительной регенерации не выявило изменений в структуре и свойствах материала.

Знание химического состава и условий формирования мезофазного предшественника дало возможность синтезировать его из доступных технических продуктов, содержащих

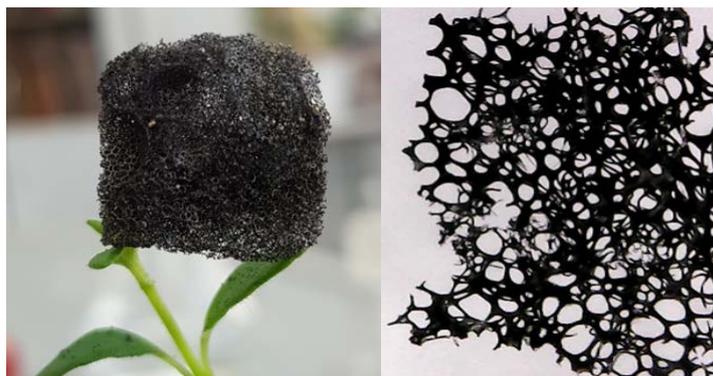


Рис. 9. ПУ-Я из технической смеси: среднетемпературный каменноугольный пек и пиролизная смола в соотношении 80/20 (ПУ-Т.)

поликонденсированные ароматические углеводороды. Так, получение и исследование смесей «среднетемпературный каменноугольный пек / пиролизная смола (газойль каталитический, сырье коксохимическое)» с варьированием их соотношений и температуры

позволило создать мезофазный предшественник заданного состава и пеноуглерод на его основе. Данный ПУ-Т (Рис. 9) также имел ячеистое строение, характеризовался низкой объемной плотностью (0,03 г/см³) и высокой сорбционной емкостью по отношению к нефтепродуктам (Табл. 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 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 ажурного цилиндра высотой 20 мм и диаметром 10 мм, который был предварительно модифицирован продуктами пиролиза пропан-бутановой

смеси для увеличения его прочности ПУ-Я-3. Такая форма носителя позволяла исключить стадию фильтрования и легко отделять его от продуктов реакции, что важно как в процессах регенерации, так и при проведении многоцикловых экспериментов.

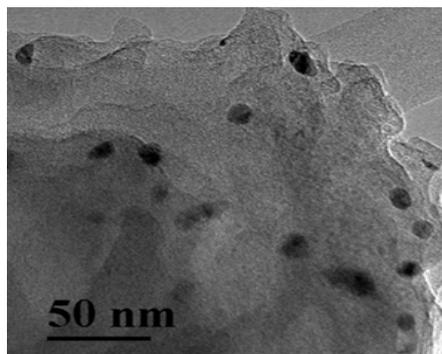


Рис. 10. ПЭМ изображение частиц палладия на поверхности ПУ-Я, полученных из Pd-ПГК.

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. 10).

При проведении реакции в среде этанола (автоклавный метод, фиксация катализатора на основе ПУ-Я-3 на лопасти верхнеприводной мешалки) при $P=0,5$ МПа температурах 24 и 50°C, времени процесса 6 ч значения конверсий бутиндиола ($C_4H_6O_2$) составили 93–95% при селективности по целевому продукту бутендиолу ($C_4H_8O_2$) 88–89%, для указанных температур соответственно (Рис. 11 а).

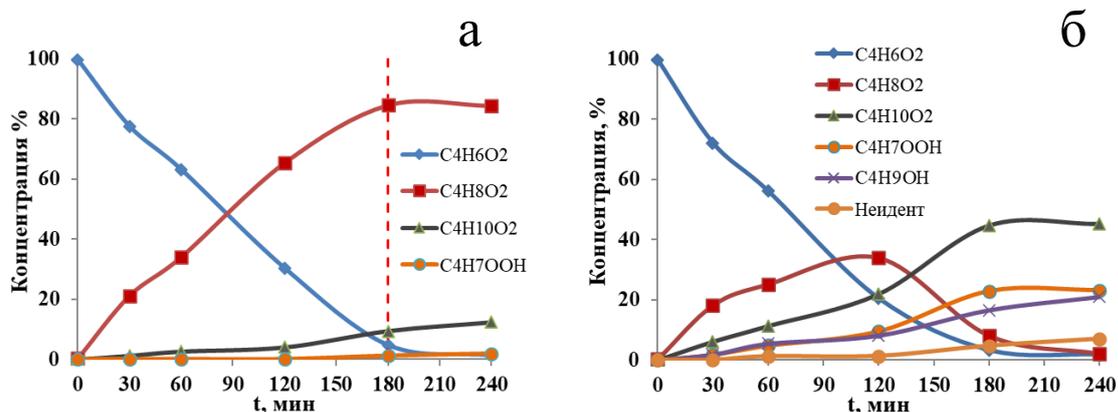


Рис. 11. Изменение концентраций основных продуктов реакции во времени при гидрировании 1,4-бутиндиола ($T=24^\circ C$) для образцов: а - 0,5%Pd/ ПУ-Я, б – 0,5%Pd/PI514.

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

проведения промежуточных стадий регенерации. Катализатор сравнения, полученный с использованием макро-мезо-пористого углеродного материала (наноглобулярный углерод П514, $S_{уд}=45 \text{ м}^2/\text{г}$) и исследованный в тех же условиях, характеризовался более низкой селективностью по целевому продукту ~40% и широким спектром 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. 11 б).

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 г/см³), 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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в журналах, входящих в перечень ВАК и/или включенных в базы цитирования Scopus и Web of Science:

1. Райская Е.А. , Кривонос О.И. , Тренихин М.В. , Бельская О.Б. Пеноуглерод ячеистой структуры – новый тип носителя для палладиевых катализаторов // Химия твердого топлива. - 2020. - №6. - С.29-33. <https://doi.org/10.31857/S0023117720060092>.
2. Бельская О.Б. , Райская Е.А. , Кривонос О.И. , Тренихин М.В. , Лихолобов В.А. Углеродный носитель ячеистой структуры и палладиевый катализатор на его основе // Доклады российской академии наук. Химия, науки о материалах. - 2020. - Т.492-493. - С.123-127. <https://doi.org/10.31857/S2686953520030036>.
3. 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. 105328:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105328>.
4. Raiskaya E.A. , Belskaya O.B. , Krivonos O.I. , Trenikhin M.V. , Babenko A.V. , Likholobov V.A. Synthesis and properties of cellular carbon foam obtained from the pyrolysis products of a propane/butane fuel mix // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. - 2023. - V.175. 106189:1-13 <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106189>.
5. Raiskaya E.A. , Belskaya O.B. , Likholobov V.A. Synthesis of carbon foam with cellular structure by pyrolysis of light alkanes // Materials Today: Proceedings. - 2018. - V.5. - N12. - P.25962-25965. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.012>.
6. Raiskaya E.A. , Belskaya O.B. Optimization of propan-butane mixture pyrolysis for obtaining liquid products as precursor of cellular carbon foam // AIP Conference Proceedings. - 2019. - V.2141. 020011:1-5. <https://doi.org/10.1063/1.5122030>.
7. Raiskaya E.A. , Sabko I.S. , Krivonos O.I. , Belskaya O.B. Sorption properties of cellular carbon foam at water surface purification from petroleum products // AIP

Conference Proceedings. - 2019. - V.2143. 020035:1-5.
<https://doi.org/10.1063/1.5122934>.

8. Raiskaya E.A. , Kaneva O.N. , Scharun I.V. , Krivonos O.I. , Belskaya O.B. Investigating the composition of liquid products of pyrolysis of hydrocarbon gases by mathematical modeling // AIP Conference Proceedings. - 2020. - V.2285. - P.020018. <https://doi.org/10.1063/5.0026697>.

Патенты Российской Федерации

1. С1 2674201 RU. Способ получения ячеистого пеноуглерода / Райская Е.А. , Бельская О.Б. , Лихолобов В.А. , Лавренов А.В. (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук») – 2017136956; Заявл. 19.10.2017. – Оpubл. 05.12.2018.

Тезисы докладов

1. Райская Е.А. , Бельская О.Б. , Лихолобов В.А. Синтез и исследование ячеистого пеноуглерода, полученного пиролизом легких алканов // 11-ая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Тезисы доклада. - Троицк, Москва, 2018. – С.394.

2. Райская Е.А. , Бельская О.Б. Оптимизация условий синтеза жидких продуктов пиролиза пропан-бутановой смеси - предшественников ячеистого пеноуглерода // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 9-ой международной научно-технической конференции. Тезисы докладов. - Омск, 2019.– С.23-24.

3. Бельская О.Б. , Райская Е.А. , Лихолобов В.А. Новый углеродный носитель ячеистой структуры, полученный из углеводородных газов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 2019. – С.48.

4. Бельская О.Б. , Райская Е.А. , Лихолобов В.А. Пеноуглерод: методы синтеза и перспективы использования в качестве адсорбента и носителя катализаторов // Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Четвёртая школа молодых учёных. Тезисы докладов. - Красноярск, 2020. – С.7.

5. Канева О.Н. , Райская Е.А. , Шарун И.В. , Кривонос О.И. , Бельская О.Б. Исследование состава жидких продуктов пиролиза углеводородных газов методом математического моделирования // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 10-ой Международной научно-технической конференции. Тезисы докладов. - Омск, 2020. – С.31-32.
6. Райская Е.А. , Кривонос О.И. , Бельская О.Б. Газо- и жидкофазная функционализация поверхности ячеистого углерода // Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства: материалы 11-й Международной научно-технической конференции. Тезисы докладов. - Омск, 2021. – С.30-32.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ivanov A.V. , Volkova S.I. , Maksimova N.V. , Pokholok K.V. , Kravtsov A.V. , Belik A.A. Exfoliated graphite with γ -Fe₂O₃ 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. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170619>.
2. Wu S. , Chen D. , Zhao G. , Cheng Y. , Sun B. , Yan X. , Wenbo H. Controllable synthesis of a robust sucrose-derived bio-carbon foam with 3D hierarchical porous structure for thermal insulation, flame retardancy and oil absorption // Chemical Engineering Journal. – 2022. – V.434. 134514. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134514>.
3. 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 CO₂ foaming for selective oil absorption // Applied Surface Science. – 2022. – V.602. – N15. 154344. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154344>.
4. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129263>.