

ВЛИЯНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ “КОБАЛЬТ-УГЛЕРОДНЫЕ
НАНОТРУБКИ” НА ПРОЦЕСС КОКСОВАНИЯ АНТРАЦЕНА

В. В. Чесноков*, А. С. Чичкань, академик РАН В. Н. Пармон

Поступило 06.08.2018 г.

Впервые исследован процесс коксования антрацена при температурах 400–600°C в присутствии и отсутствии нанесённого на углеродные нанотрубки (УНТ) кобальтсодержащего катализатора. Методами рентгенографии и электронной микроскопии исследованы продукты коксования. Найдено, что наличие CoO -УНТ существенно (на 50°C) снижает температуру начала коксования и ускоряет процесс образования кокса. Наличие катализатора CoO -УНТ меняет морфологию образующего кокса, в то время как в случае коксования чистого антрацена происходит образование сферических частиц плохо окристаллизованного углерода размером около микрона, в присутствии катализатора происходит образование углеродной “шубы”, зачехляющей поверхность УНТ.

Ключевые слова: антрацен, углеродные нанотрубки, кобальт, коксование.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844451-454>

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных задач современной нефтепереработки является совершенствование существующих и разработка новых технологий, направленных на увеличение глубины переработки тяжёлых нефтей и нефтяных остатков [1, 2].

Одним из наиболее экономически целесообразных путей переработки тяжёлых нефтяных остатков, позволяющих при минимуме затрат дополнительно получать ценные нефтепродукты, тем самым увеличивая глубину переработки нефти, является процесс “замедленного” коксования [3]. При образовании нефтяного кокса в реакционных аппаратах жидкая фаза постепенно переходит в твёрдую, в то время как в газовую фазу переходят более лёгкие и обогащённые водородом углеводороды [4]. При рассмотрении вопросов интенсификации процесса коксования и повышения качества кокса основное внимание сосредоточено на технологических аспектах: времени пребывания сырья и температурных полях в объёме реактора, составе сырья и др. [5].

Типичный нефтяной кокс содержит 87–97 мас.% углерода; 1,5–8% водорода и небольшое количество азота, кислорода, серы и некоторых металлов, в основном никеля, ванадия. Небольшое содержание гетероэлементов и металлов,

а также возможность повышать электропроводность кокса путем проковки делают нефтяной кокс незаменимым материалом для многих отраслей промышленности. Установки замедленного коксования позволяют получать кокс, как правило, в виде твёрдых пористых кусков. Такой кокс называют губчатым, так как по внешнему виду он напоминает губку чёрного цвета. Другой вид нефтяного кокса, который производят во всё больших количествах, получил название игольчатого из-за наличия в своей структуре микрокристаллов удлинённой формы. Игольчатый кокс производят из высокоароматичного сырья и используют в основном для получения электродов для высокотемпературного электролиза в алюминиевой промышленности, поскольку его удельное электрическое сопротивление и коэффициент температурного расширения меньше, чем губчатого кокса. Иногда производят и третий вид кокса. Его называют коксовым орехом, так как он состоит из слипшихся шариков размером с орех. Коксовый орех получается при коксовании высокосернистых остатков [6]. Коксовый орех — нежелательный продукт, так как он не обладает ни высокой удельной поверхностью губчатого кокса, ни характерными для игольчатого кокса свойствами, позволяющими использовать его для изготовления электродов.

В зависимости от температуры коксования различные углеводороды, содержащиеся в сырье, ведут себя по-разному. Наиболее склонны к реакциям уплотнения и образованию кокса

Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

*E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

ароматические и полиароматические углеводороды. В настоящей работе в качестве модельного сырья использовали ароматическое соединение с конденсированными ядрами, а именно, антрацен.

Настоящая работа посвящена выявлению возможных методов регулирования с помощью гетерогенного катализа морфологической и кристаллической структуры кокса, образующего из антрацена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали антрацен компании “Интерхим” (Россия), имеющий чистоту “х.ч.” и характеризующий температурой плавления 216°C. Коксование антрацена проводили в стальном автоклаве при давлении 3–5 атм. Антрацен или его смесь с катализатором CoO/УНТ в количестве 2 г загружали в корзинку автоклава. Смесь 1,8 г антрацена и 0,2 г CoO/УНТ смешивали в мельнице марки A11 BASIC (IKA, Германия). Автоклав помещали в печь и проводили нагрев образца до заданной температуры. После достижения заданной температуры проводили выдержку образца в течение 2 ч. Процесс коксования проводили при температурах 400–600°C.

Использованные углеродные нанотрубки (УНТ) были синтезированы путём разложения пропан-бутановой смеси (пропан 80 моль.%, бутан 20 моль.%) на катализаторе Fe₂O₃–MoO₃–CoO/Al₂O₃ при температуре 700°C [7]. Внешний диаметр трубок находился в пределах 7–26 нм, предпочтительно 8–12 нм. Длина УНТ достигала 10 мкм. Содержание углеродных трубок с указанными характеристиками в общей массе получаемых УНТ составляла около 97,5%.

Приготовление CoO-УНТ-катализаторов

Для удаления остатков катализаторов из полученных УНТ синтезированные образцы были протравлены “царской водкой” (HNO₃:HCl = 1:3) при нагревании и перемешивании на магнитной мешалке в течение получаса. Травленные образцы были отфильтрованы и отмыты дистиллированной водой от кислот до значения pH ≈ 7 промывных вод. Затем они были высушены и прокалены в муфельной печи при 150°C в течение 30 мин.

Полученные после коксования образцы были исследованы рядом физических методов. Рентгенографическое исследование УНТ проводили на дифрактометре D-500 (“Siemens”). Методом рентгенофазового анализа было установлено, что используемые образцы УНТ представляют собой упорядоченный графит. На рентгенограммах

образцов в области углов 2θ ~ 26° наблюдается интенсивная линия графита с межплоскостным расстоянием $d_{002} = 3,39 \text{ \AA}$.

Удельная поверхность УНТ, измеренная методом термодесорбции аргона, составляла 250 м²/г. На УНТ был нанесён оксид кобальта. Для этого рассчитанное количество Co(NO₃)₂·6H₂O помещали в стаканчик, прибавляли 5–10 мл дистиллированной воды, а затем при перемешивании на магнитной мешалке засыпали навеску 1,0 г углерода. Воду выпаривали досуха, сухой остаток перемещали в фарфоровую чашку и прокаливали на воздухе в муфельной печи при 150°C в течение 30 мин. Содержание оксида кобальта в катализаторе CoO/УНТ составляло 2,5 мас. %.

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 анализ образцов, полученных при коксовании антрацена и смеси CoO/УНТ–антрацен, исследовали на дифрактометре ARL X'TRA с использованием излучения CuK_α с длиной волны 1,54184 Å сканированием по точкам. Интервал сканирования 5–90° (2θ), шаг сканирования 0,05°, накопление в точке 5 с. Фазовый анализ проводили с использованием баз дифракционных (PC-PDF) и структурных (ICSD) данных. Расчёт размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили, используя интегральную ширину пиков по формуле Селякова–Шеррера.

Результаты

На рис. 1 представлены дифракционные картины антрацена до и после прокаливания при температуре 450°C. Видно, что проковка антрацена при температуре 450°C не приводит к изменению структуры антрацена. Наблюдаемое изменение соотношения интенсивностей рефлексов антрацена, по-видимому, свидетельствует об изменении текстуры зёрен антрацена. Антрацен, прокаленный в автоклаве при температуре 450°C, растворяли в хлороформе и анализировали состав раствора с помощью квадрупольного хромато-масс-спектрометра марки Agilent Technologies 7000 GC/MS Triple Quad, GC System 7890A. Кварцевая капиллярная колонка VF-5ms, 25 м · 0,25 мм · 0,25 мкм. Хроматографирование осуществляли с программированием температуры от 50°C со скоростью 10°C/мин до 200°C.

Было установлено, что раствор содержал исходный антрацен и в небольших количествах (~0,1 мас. %) соединение с массой 354. Поскольку

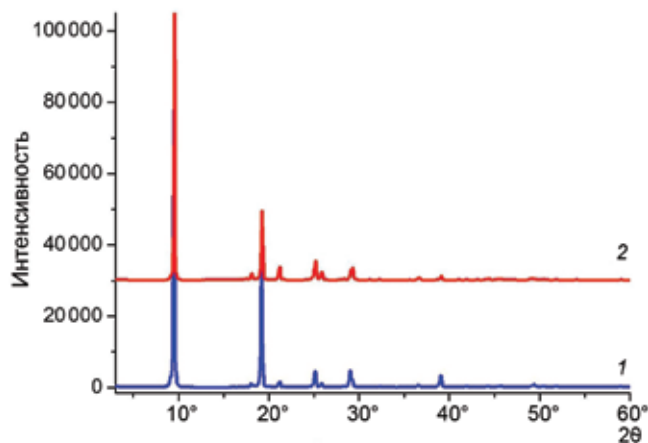


Рис. 1. Дифракционные картины исходного антрацена (1) и после его прокали при температуре 450°C (2).

молекулярная масса антрацена равна 178, то естественно предположить, что соединение с массой 354 представляет собой димер антрацена, потерявший два атома водорода. Полученные результаты согласуются с последовательным механизмом образования кокса через реакции полимеризации и конденсации мономеров уплотнения [8].

Прокалка антрацена при температурах выше 500°C приводит к появлению на рентгенограммах графитоподобной углеродной фазы со сферической морфологией и размером порядка 1 мкм (рис. 2).

На рис. 3 представлены дифракционные картины антрацена и механической смеси катализатора 2,5% CoO/УНТ (10%) и антрацена (90%), прокалённых при температурах 450 и 500°C. Видно, что прокалённая при 450°C смесь антрацена с катализатором содержит фазу антрацена и

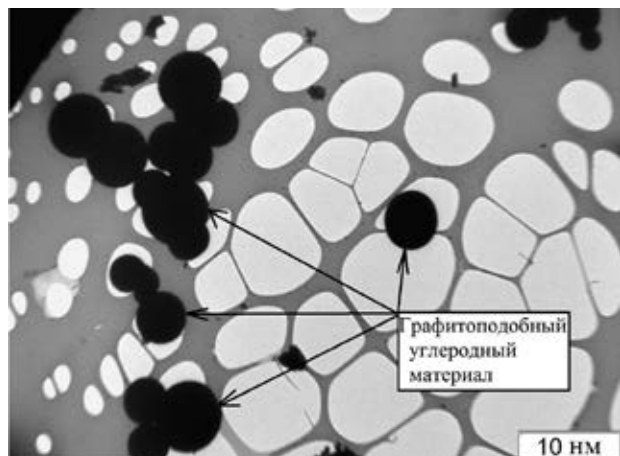


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок графитоподобного углеродного материала, образовавшегося из антрацена после прокали при температуре 600°C.

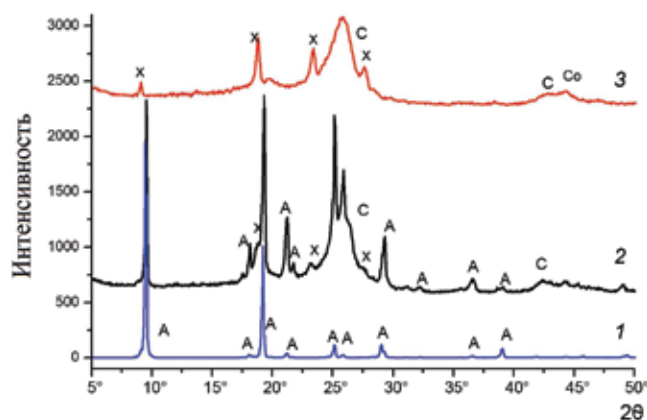


Рис. 3. Дифракционные картины образцов исходного антрацена (1) и смеси катализатора 2,5% CoO/УНТ (10%) и антрацена (90%), прокалённой при температурах 450 (2) и 500°C (3). А — антрацен, С — графит, Со — кобальт, X — неизвестная фаза.

графитоподобную углеродную фазу. Оксид кобальта во время процесса коксования восстанавливается до металла [9].

Положение дифракционных пиков фазы антрацена в образцах антрацена и прокалённой смеси антрацена с катализатором совпадает, но соотношение интенсивностей рефлексов существенно отличается, в частности, наблюдается значительное повышение относительной интенсивности пиков с индексами $00l$. Вероятно, изменения на дифрактограмме связаны с изменением текстуры образца антрацена. Повышение температуры прокалывания от 450 до 500°C приводит, с одной стороны, к исчезновению в смеси антрацена с катализатором фазы антрацена, а с другой, — к росту интенсивности дифракционных пиков неопознанной фазы, расположенных при $9,1^\circ$; $18,8^\circ$; $23,4^\circ$ и $27,7^\circ$ (2θ). Кроме того, на обеих дифрактограммах образцов в области $44,25^\circ(2\theta)$ наблюдается малоинтенсивный пик (111) г.ц.к. фазы металлического кобальта с параметром элементарной ячейки $3,544 \text{ \AA}$ (PDF#15–806).

Таким образом, добавка 2,5% CoO/УНТ ускоряет процесс образования кокса. Так, если в случае чистого антрацена процесс начинается при температурах выше 500°C, то при смешивании антрацена с катализатором 2,5% CoO/УНТ образование кокса происходит уже при температуре 450°C.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после коксования смеси антрацена с катализатором 2,5% CoO/УНТ при температуре 450°C в продуктах реакции наблюдается композиция из УНТ и пластинок, преимущественно состоящих из кристаллов антрацена. Тем не менее при температуре 450°C происходит взаимодействие между антраценом и катализатором

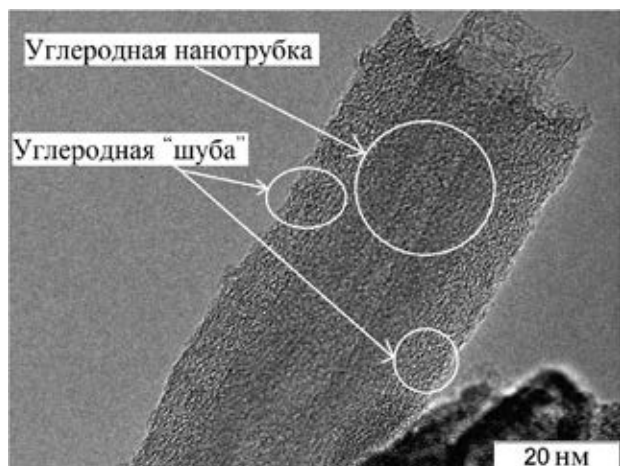


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок углеродного материала, образовавшегося при коксовании смеси катализатора 2,5% CoO/УНТ (10%) и антрацен (90%) при температуре 600°C.

2,5% CoO/УНТ, что приводит к образованию аморфного углерода на поверхности УНТ толщиной 1–2 нм. С увеличением температуры коксования до 500°C толщина слоя аморфного углерода, покрывающего УНТ, растёт до 2–4 нм, а при температуре 600°C толщина достигает 10–15 нм (см. рис. 4).

ВЫВОДЫ

Найдено, что добавка CoO-УНТ ускоряет процесс коксования антрацена. Так, если в случае коксования чистого антрацена процесс начинается при температурах выше 500°C, то в случае смеси антрацена с катализатором при температурах на 50°C ниже. Кроме того, добавка катализатора CoO-УНТ существенно меняет морфологию образующегося кокса. В случае чистого антрацена происходит образование сферических частиц плохо окристаллизованного углерода размером

около микрона. Добавка катализатора CoO-УНТ приводит к образованию углеродной “шубы”, зачехляющей поверхность УНТ.

Таким образом, показано, что использование металл-углеродного катализатора, действительно, может существенно влиять на процесс коксования высокоароматических соединений.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17–73–30032.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сурков В.Г., Певнева Г.С., Головки А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 12. С. 6–10.
2. Juan Carlos Serrano Ruiz. Applied Industrial Catalysis. N.Y.: Arcler Press: 2017. P. 149–155.
3. Гэри Дж.Х., Хэндверк Г.Е., Кайзер М.Дж. Технологии и экономика нефтепереработки. СПб: Профессия, 2013. С. 118–144.
4. Походенко Н.Т., Брондз Б.И. Получение и обработка нефтяного кокса. М.: Химия, 1986. С. 93.
5. Кретиинин М.В. Механотехнологические аспекты производства нефтяного кокса. Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2009. 328 с.
6. Mochida I., Furuno T., Korai Y., Fujitsu H. // Oil Gas J. 1986. V. 84. № 6. P. 51–56.
7. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чичкань А.С. Разработка катализатора и технологических основ приготовления наноразмерных углеродных трубок // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 803–808.
8. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.
9. Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Soshnikov I.E. Nanoscale Carbon Formation from Various Hydrocarbons over Nanocrystalline Co/MgO Catalyst // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 7868–7874.

EFFECT OF “COBALT–CARBON NANOTUBES” CATALYSTS ON ANTHRACENE COKING

V. V. Chesnokov, A. S. Chichkan, Academician of the RAS V. N. Parmon

Received August 6, 2018

Coking of anthracene at 400–600°C in the presence or in the absence of a cobalt catalyst supported on carbon nanotubes (CNTs) was studied for the first time. The coking products were examined by X-ray diffraction and electron microscopy. The CoO-CNTs catalyst considerably (by 50°C) decreased the temperature of the onset of coking and accelerated the coke formation. The presence of CoO-CNTs changed the coke morphology. Whereas coking of pure anthracene affords ~1 micron spherical particles of poorly crystallized carbon, in the presence of the catalyst, a carbon “coating” covering the CNT surface is formed.

Keywords: anthracene, carbon nanotubes, cobalt, coking.