

УДК 546.26: 542.97: 547.21: 546.72

DOI: 10.15372/KhUR20150610

## Влияние состава газовой среды при проведении каталитического пиролиза метана на морфологию углеродных отложений

Е. А. РАЙСКАЯ, С. С. СИГАЕВА, П. Г. ЦЫРУЛЬНИКОВ, Г. В. ПЛАКСИН

*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)**E-mail: kanewa@rambler.ru*

### Аннотация

Изучено влияние природы инертной составляющей газовой фазы (аргон, азот, гелий) на морфологические особенности отлагающегося углерода при пиролизе метана на резистивном катализаторе – фехралевой спирали, нагреваемой электрическим током. Показано, что в ходе каталитического пиролиза метана в его смеси с аргоном на поверхности фехрала при температуре  $\geq 1050$  °С образуется волокнистый углерод в виде многослойных трубок. При этом на стенках реактора наблюдаются как упорядоченные углеродные волокна различного диаметра с металлической частицей, расположенной на конце волокна, так и дисперсный углерод, осевший из газовой фазы. В метан-азотной смеси углеродное волокно, получаемое на поверхности фехрала, состоит из овальных образований, каждое из которых сложено сужающимися и расширяющимися концентрическими слоями углерода, вложенными друг в друга. Углеродные волокна, образовавшиеся в среде гелия, отличаются менее дефектной поверхностью и наименьшим диаметром по сравнению с волокнами, полученными в аргоне и азоте. Отмечается, что рост углеродных волокон осуществляется преимущественно в пространство между спиралями, по которым ток течет в разных направлениях.

**Ключевые слова:** волокнистый углерод, пиролиз метана, резистивный катализатор, фехраль

### ВВЕДЕНИЕ

Каталитический волокнистый углерод (КВУ) известен давно. Так, в монографии [1] упоминается патент 1889 г., авторы которого получали углеродные волокна при повышенных температурах разложением метана в присутствии водорода на железе. В последние 30 лет большое внимание исследователей уделяется получению углеродных материалов (УМ), в том числе с волокнистой морфологией, поскольку их можно использовать в качестве сорбентов, при создании электродных материалов, для получения композитов с уникальными свойствами и т. д. [2–5].

Как показывает анализ литературы, при получении углеродных отложений (УО) различной морфологии наиболее активны метал-

лы подгруппы железа (Fe, Co, Ni). В качестве источника углерода можно использовать различные органические соединения, например углеводороды или гетероорганические соединения, а также СО.

Известно много работ, посвященных формированию УМ на различных катализаторах. К ним относятся и обычный пиролитический углерод, и каталитический волокнистый углерод, и углеродные нанотрубки [6–8].

Углеродные отложения различной морфологии получены нами в работах [9–11] при исследовании пиролиза метана на резистивных катализаторах. В частности, изучена роль УО в увеличении активности катализаторов при проведении циклов “нагрев – охлаждение – нагрев”, с учетом углеродной коррозии катализатора [9].

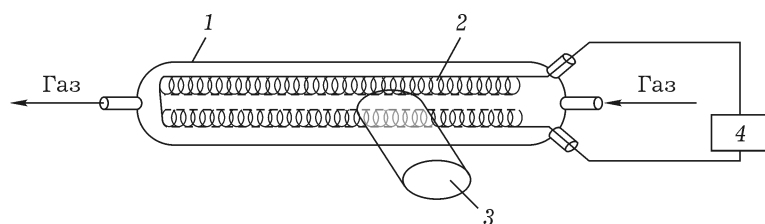


Рис. 1. Схема реактора: 1 – кварцевый реактор, 2 – фехралевые спирали, 3 – “окно” из оптического кварца для измерения температуры спиралей оптическим пирометром, 4 – ЛАТР.

Цель данной работы – синтез и исследование морфологии УО, образующихся при пиролизе метана на резистивном катализаторе (фехралевой проволоке) при проведении процесса в различных газовых средах: гелии, аргоне или азоте. Предположительно, в присутствии инертных газов будет изменяться адсорбционно-десорбционное равновесие на поверхности катализаторов, а их различная теплопроводность будет влиять на толщину пограничного слоя у поверхности катализатора и, следовательно, на концентрацию в нем активных частиц (углеводородных радикалов и кластеров углерода) [12–14], что может привести к образованию УО различной морфологии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения УМ в качестве резистивного катализатора использовали спирали из

термостабильного сплава (фехраля) марки Х23Ю5Т. Химический состав сплава, %: С до 0.05, Si до 0.5, Mn до 0.3, Ni до 0.6, S до 0.015, P до 0.03, Cr 22–24, Fe 69–72, Се до 0.1, Ti 0.2–0.5, Al 5.0–5.8, Са до 0.1.

Сплав обладает высокой температурной стойкостью (рабочие температуры вплоть до 1350 °С) и высоким удельным сопротивлением (~1.4 мкОм·м), благодаря чему его можно разогревать до высоких температур, пропуская относительно небольшой ток (до 10 А).

Подготовка фехраля включала несколько операций. Проволоку диаметром 0.25 мм и массой 0.8 г скручивали в спираль с внешним диаметром 5 мм, обезжировали, промывая в ацетоне, и прокаливали на воздухе в муфельной печи при температуре 1000 °С в течение 12 ч. В результате такой окислительной термообработки происходит диффузия алюминия к поверхности сплава и последующее окисление в корунд, в

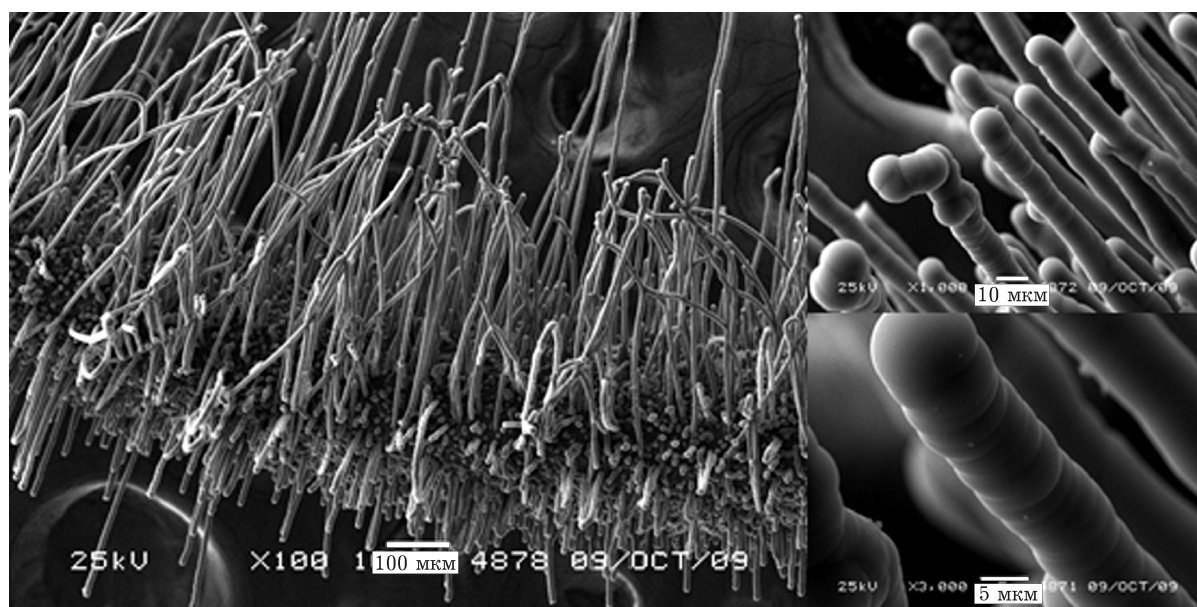


Рис. 2. Углеродные образования, полученные в реакции пиролиза метана в среде аргона ( $T = 1050$  °С).

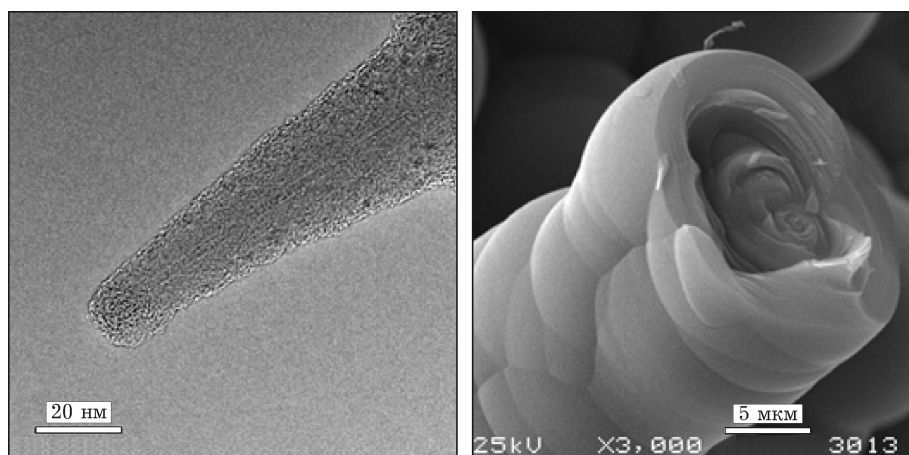


Рис. 3. Структура углеродного волокна, полученного в реакции пиролиза метана в среде аргона ( $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

матрице которого прочно закрепляются оксиды других металлов ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и др.) [15].

Подготовленный катализатор помещали в проточный кварцевый реактор (рис. 1).

На спираль при помощи ЛАТРа подавали напряжение и нагревали до температур от 900 до 1200  $^{\circ}\text{C}$ . Фиксацию температуры проводили с использованием оптического пирометра ПД-7 (производитель ОАО НПП “Эталон”, Омск) с лазерным наведением на спираль. Температуру спирали определяли с точностью до 1  $^{\circ}\text{C}$ . На разогретую проволоку подавали реакционный газ. Газовая смесь состояла из метана (15 об. %) и азота (либо аргона или гелия). Скорость газового потока во всех случаях составляла 80 мл/мин. В результате эксперимента получены УО, которые исследовали методом сканирующей (JSM-6610LV, фирма Jeol) и просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100, фирма Jeol).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Углеродные отложения, полученные в ходе пиролиза метана на фехральной проволоке при температуре  $\geq 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ , представляли собой углеродные волокна различного диаметра и морфологии, в зависимости от природы инертного газа.

В среде аргона на фехральной проволоке образуется волокнистый углерод. Согласно данным электронной сканирующей микроскопии (рис. 2), толщина полученных углеродных во-

локон достигает 15  $\mu\text{m}$ , при этом практически каждое волокно переплетено с соседним.

Методом просвечивающей микроскопии удалось получить данные о структуре волокон, предварительно механически удаленных с поверхности спиралей. Наличие канала в образующихся УО (рис. 3) позволяет отнести их к многослойным трубкам.

С увеличением продолжительности процесса изменяются их размер (увеличиваются диаметр и длина), морфология и структура. Волокна, образовавшиеся между спиральями, имеют разветвленную структуру (рис. 4).

Следует отметить, что отложения углерода наблюдаются как на витках проволоки, так и в пространстве между спиральями, причем в последнем случае они растут наиболее интенсивно. Известно, что проводники, в которых ток течет в разных направлениях, при-

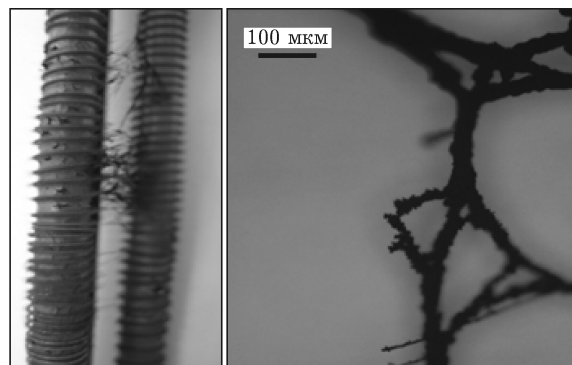


Рис. 4. Фотографии углеродных нитей между спиральями, полученных в реакции пиролиза метана в среде аргона ( $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

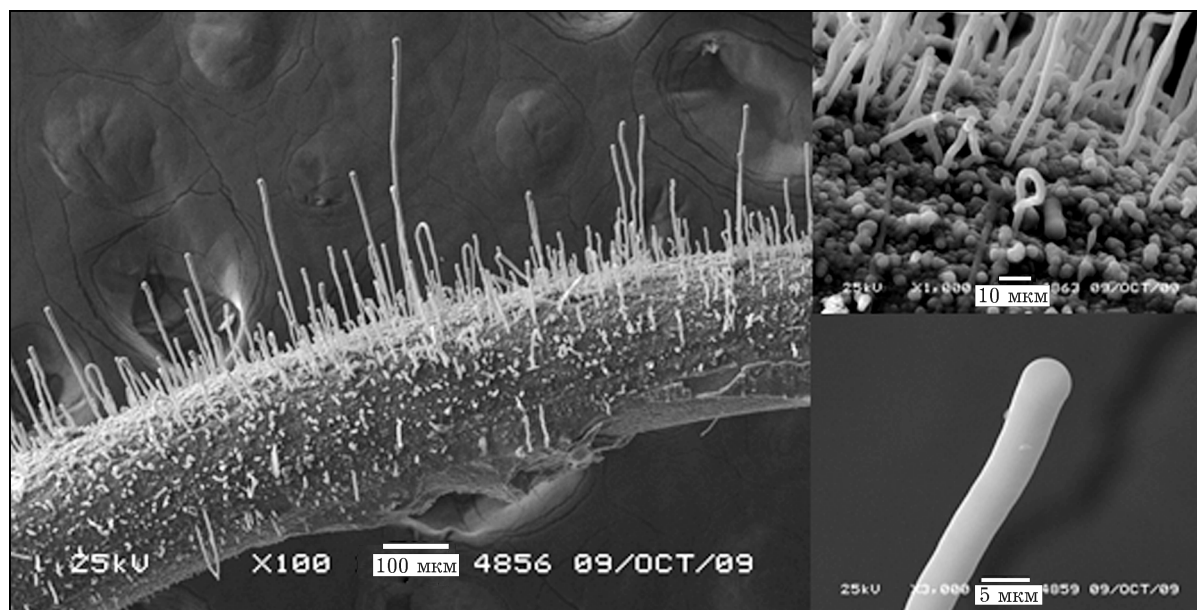


Рис. 5. Углеродные образования, полученные в реакции пиролиза метана в среде гелия ( $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

тягиваются за счет энергии взаимодействия электромагнитных полей вокруг них. Поскольку углеродные волокна обладают электропроводными свойствами, на направление и, вероятно, на скорость их роста влияет электромагнитное поле между спиралями. По-видимому, сила поля не очень велика, что определяет разветвленную структуру волокон.

В среде гелия углеродные волокна имели меньший диаметр (5 мкм) по сравнению с во-

локнами, полученными в аргоне (рис. 5). При этом не наблюдалось переплетения между волокнами.

Диаметр углеродных волокон, полученных в среде азота (рис. 6), достигает почти 15 мкм, что соответствует диаметру волокна, полученного в среде аргона (см. рис. 2). Однако при этом они значительно различаются по длине. Волокна в среде азота более короткие по сравнению с волокнами в среде аргона и не переплетаются.

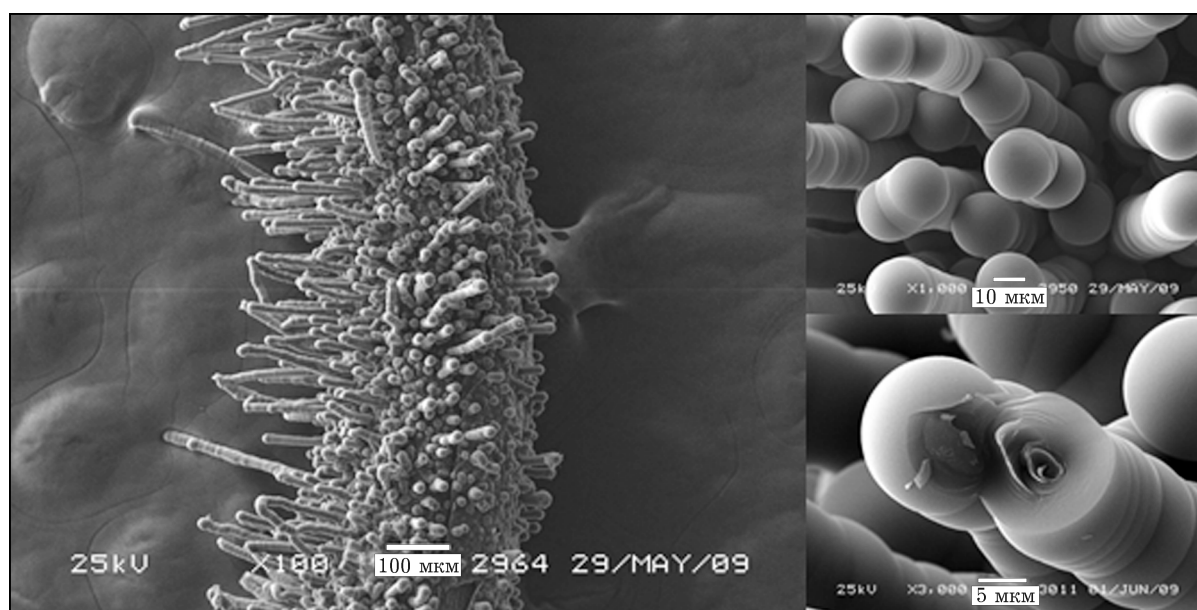


Рис. 6. Углеродные волокна, полученные в реакции пиролиза метана в среде азота ( $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

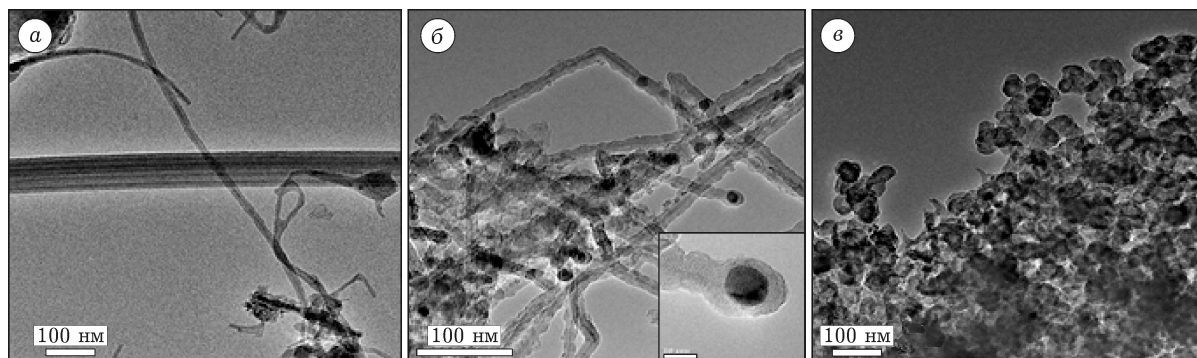


Рис. 7. Формы углеродных образований, полученные в реакции пиролиза метана на стенках реактора в среде аргона ( $T = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ): а – углеродные волокна различного диаметра; б – углеродные волокна с металлической частицей; в – дисперсный углерод.

Видно (см. рис. б), что единое волокно состоит из овальных образований, каждое из которых сложено сужающимися и расширяющимися концентрическими слоями углерода, вложенными друг в друга. Можно заключить, что в данных условиях происходят колебания в скорости роста углеродных волокон, в результате чего образуются наиболее устойчивые углеродные волокна, сложенные близкими по размеру почти сферическими (геоидными) формами.

При пиролизе метана в аргоне и других средах наблюдается замыкание растущих волокон между витками спирали и их разрушение в месте контакта. Кроме того, вследствие углеродной коррозии и нарушения проводимости проволоки перегорала и сама спираль. Исследование полученных на стенках реактора УО после перегорания спирали показало, что в слое углеродных отложений имеются как упорядоченные углеродные волокна различного диаметра с металлической частицей, расположенной на конце волокна, так и дисперсный углерод, осевший из газовой фазы (рис. 7). Скорее всего, часть дисперсного углерода могла образоваться при перегорании спирали в результате разрушения структурированных УО.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе каталитического пиролиза метана в его смесях с Ar, He или с  $\text{N}_2$  на поверхности резистивного катализато-

ра – фехральной проволоки – в зависимости от природы газа-разбавителя образуются углеродные волокнистые отложения различной морфологии. Это может быть обусловлено различной теплопроводностью газовой смеси. Газ на разогретый катализатор поступает холодным, поэтому в окружающее пространство выходит тепловой поток (аналогичный стефановскому потоку при каталитических экзотермических реакциях). Как следствие, пограничный слой вокруг катализатора будет иметь различную толщину, определяя концентрацию углеводородных радикалов и кластеров углерода, ушедших с поверхности, и градиент температуры от поверхности. В результате будут формироваться наиболее стабильные в данных условиях УО различной формы: от дисперсного углерода до разнообразных волокон.

Следует также отметить, что на рост углеродных волокон влияет электромагнитное поле вокруг близко расположенных спиралей, по которым ток идет в разных направлениях. Можно предположить, что при протекании тока в одном направлении в параллельно расположенных спиралях направление роста углеродных нитей изменится на противоположное – во внешнюю от поверхности спиралей сторону, однако это предположение нуждается в экспериментальной проверке.

Автор выражает благодарность М. В. Тренихину (Омский научный центр) за исследование образцов методом электронной сканирующей микроскопии и О. В. Иващенко (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) за исследование образцов методом электронной просвечивающей микроскопии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Фенелонов В. Б. Пористый углерод. Новосибирск: изд. Ин-та катализа СО РАН, 1995. С. 360.
- 2 Стрижак П. Е., Космамбетова Г. Р., Диденко О. З. // Катализ в пром-сти. № 5. 2005. С. 10–20.
- 3 Буринский С. В., Лысенко В. А., Сальникова П. Ю. // Дизайн. Материалы. Технология. 2013. Т. 5, № 30. С. 26–30.
- 4 Гульбин В. Н., Колпаков Н. С., Поливкин В. В. // Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та. 2014. Т. 10, № 23 (150). С. 43–51.
- 5 Зайцева Н. А., Гойдин В. В., Молчанов В. В., Чесноков В. В., Буянов Р. А., Уткин В. А. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52, № 5. С. 787–791.
- 6 Раков Э. Г. // Усп. химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 3–26.
- 7 Гаврилов Ю. В., Гришин Д. А., Джиан Х., Дигуров Н. Г., Насибуллин А. Г., Кауппинен Е. И. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81, № 9. С. 1686–1691.
- 8 Пат. 2424385 РФ, 2010.
- 9 Сигаева С. С., Лихолобов В. А., Цырульников П. Г. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54, № 2. С. 208.
- 10 Сигаева С. С., Слептерев А. А., Темерев В. Л., Цырульников П. Г. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 1. С. 91–98.
- 11 Борисов В. А., Сигаева С. С., Цырульников П. Г., Тренихин М. В., Леонтьева Н. Н., Слептерев А. А., Кан В. Е., Бирюков М. Ю. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, № 3. С. 334.
- 12 Quah E. V. H., Li C.-Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2003. Vol. 250. P. 83–94.
- 13 Quah E. V. H., Mathews J. F., Li C.-Z. // J. Catal. 2001. Vol. 197, No. 2. P. 315–323.
- 14 Quah E. V. H., Li C.-Z. // Appl. Catal. A: Gen. 2004. Vol. 258. P. 63–71.
- 15 Сигаева С. С., Цырульников П. Г., Шляпин Д. А., Дорофеева Т. С., Войтенко Н. Н., Вершинин В. И., Давлеткильдеев Н. А., Кузнецов Г. Б., Канашенко С. Л. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, № 2. С. 313–316.