Хуссейн Али Сами Исмаил. Технология получения углеродных нановолокон из газов электрокрекинга : диссертация ... кандидата технических наук : 02.00.13 / Хуссейн Али Сами Исмаил; [Место защиты: Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова].- Москва, 2010.- 127 с.: ил. РГБ ОД, 61 10-5/2246

Государственное образовательное учреждение высшего

профессионального образования ≪Московская государственная

академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова≫

04.2.01 0 5 7 7 74" На п Р а в а х рукописи

Хуссейн Али Сами Исмаил

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ИЗ

ГАЗОВ ЭЛЕКТРОКРЕКИНГА

02.0013 - ≪Нефтехимия) >

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук, профессор

Б.В. Пешнев

МОСКВА 2010 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

*Введение* 4

*Глава 1. Обзор научно-технической литературы* 8

1.1. Морфология УНВ 9

1.2. Механизм образования УНВ 17

1.3. Исходное сырье и катализаторы синтеза УНВ 29

1.4. Процесс электрокрекинга 30

1.5. Реакционные устройства и технология синтеза УНВ 33

1.6. Выводы по обзору литературы 40

*Глава 2. Методика проведения исследований* 41

2.1. Характеристика объектов исследования. 41

2.2. Методики подготовки и проведения экспериментов 42

2.2.1. Методика получения газа электрокрекинга 42

2.2.2. Методики приготовления катализаторов К1 и КЗ 44

2.2.3. Модификация катализаторов 45

2.3. Описание установки и методика синтеза углеродных 45

нановолокон

2.4. Получение углеродных материалов на основе УНВ 46

2.4.1 Деметаллизация УНВ 46

2.4.2. Термообработка УНВ 47

2.5. Методика расчета выхода углерода 48

2.6. Анализ продуктов 49

2.6.1 Анализ газа 49

2.6.2 Анализ твердых продуктов 51

2.6.2.1. Метод КомпАС 52

2.6.2.2 Определение реакционной активности углеродных 55

нановолокон

2.6.2.3 Определение сорбционной способности УНВ 59

2.6.2.4 Определение плотности УНВ 60

*Глава 3. Влияние условий получения УНВ на выходные* 63

*показатели процесса*

3.1. Влияние условий термического разложения газа 63

электрокрекинга наобразование пироуглерода

3.2. Влияние условий термокаталитического разложения газа 65

электрокрекинга на образование углеродных

нановолокон

*Глава 4. Механизм образования УНВ из газа электрокрекинга* 79

4.1. Влияние модификации катализатора на выходные 79

параметры процесса синтеза УНВ

4.2. Схема механизма образования УНВ из газов 82

электрокрекинга

*Глава 5. Характеристики УНВ и материалов, полученных на* 92

*их основе*

*Глава 6. Технологическая часть* 101

*Выводы* 106

*Список литературы* 107

**3**

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы очень многообразны и находят широкое применение

в различных отраслях промышленности. Успешное развитие космонавтики,

автомобиле- и авиастроения, машиностроения, медицины невозможно

без применения углеродных материалов или материалов, полученных

на их основе. При малом весе такие материалы обладают высокой механической

прочностью, термостойкостью, высокой устойчивостью к агрессивным

средам, хорошо совместимы с биологическими тканями человека. Благодаря

высокоразвитой пористой структуре они используются в каталитических

процессах в качестве носителей, а также в процессах сорбции [1].

Несмотря на то, что спектр углеродных материалов чрезвычайно широк,

проводятся многочисленные исследования по созданию их новых видов.

К таким новым углеродным материалам относятся углеродные нановолокна

(УНВ) и нанотрубки (УНТ).

УНВ обладают уникальными физико-механическими характеристиками,

что позволяет предполагать очень широкий спектр областей их возможного

применения. УНВ рассматривают как усиливающий или функциональный

наполнитель композитов, катализатор и носитель катализаторов, сорбент

и аккумулятор водорода, материал для зондов туннельной сканирующей,

атомно-силовой и магнитно-силовой микроскопии, чувствительный элемент

наносенсеров газоанализаторов. Конкретная область применения определяется

набором физико-химических характеристик, которым обладают УНВ.

На возможность использования УНВ в качестве армирующего наполнителя

композитов с органической (полиамидной, полиэфирной, полиимид-

ной, полифениленовой, полиуретановой, эпоксидной) или неорганической

(оксид алюминия, карбид кремния, нитрид бора, алюминий, магний, свинец,

медь, олово, титан , ниобий , гафний и др.) матрицей указывается в [2-9].В

результате введения 1-2 % масс. УНВ в композит модуль упругости материала

увеличивался от 1427 до 3100 МПа, а модуль усталости от 250 до 350

МПа, твердость матрицы возрастала в 3.5 раза. Согласно [10-12] композиты

**4**

на основе УНВ в 10 раз эффективней переносят нагрузку, чем материалы с

традиционными волокнистыми наполнителями. Это позволяет использовать

их при получении сверхпрочных макроволокон и других макроматериалов

[13-18].

УНВ эффективны не только при создании новых композитов, но и при

замене ими существующих наполнителей, что позволяет использовать нано-

волокна при изготовлении пуленепробиваемых жилетов, бамперов автомобилей,

при строительстве сейсмически устойчивых зданий и сооружений, создавать

устройства, способные быть аккумуляторами механической энергии

[19,20].

На эффективность использования УНВ, как функциональных наполнителей

полимеров, указывается в [3, 4, 21-24], где изучалась возможность их

применения при создании электропроводящих эластомеров. Согласно [25]

УНВ также могут применяться в качестве наполнителей клеев для увеличения

прочности и электропроводности при склеивании металлических материалов.

Компанией Eastman Kodak запатентован способ получения

чувствительного элемента, используемого в процессе формирования

изображения [26], базирующийся на применении УНВ. Использовать УНВ

для создания тонеров и магнитных чернил предлагается и в [27, 28].

В [3, 4, 29-31] предполагается возможность использования УНВ в

композитах для защиты от электромагнитного излучения . В работах [3, 4, 23,

32-40] показана высокая активность УНВ в качестве носителей катализаторов

различных процессов.

Развитая поверхность и морфология УНВ позволяют рассматривать

возможность их применения для адсорбции и выделения одного или нескольких

компонентов из газовых и жидких потоков, что подтверждается результатами

[41-44].

Способность УНВ обратимо сорбировать газы стимулировала исследования,

направленные на создание аккумуляторов водорода [45-68].

**5**

Заслуживают внимания работы [19, 69-85], в которых рассматривается

возможность получения на основе УНВ электронных приборов нового поколения.

Высокая чувствительность электрического сопротивления и термо-

э.д.с. УНВ к составу газовой атмосферы позволяет использовать их в качестве

сверхминиатюрных химических сенсоров [85-88], элементов в атомной

силовой микроскопии [89], электродов в аккумуляторах электрического тока

[90-92].

Сообщается [93] о возможности использовать УНВ для создания оптических

и измерительных устройств.

Из этого краткого перечня возможных направлений использования углеродных

нановолокон видно, что они являются очень ценным материалом.

Способы получения УНВ связаны с испарением графита или углеродных

материалов в плазме (электрической дуге) или осаждением углерода из

газовой фазы на каталитически активные поверхности (CVD-способ). Именно

этот метод считается наиболее перспективным.

УНВ образуются на каталитически активных поверхностях при их контакте

с углеводородами или монооксидом углерода. Выход УНВ из газообразных

и легких жидких углеводородов выше, чем из монооксида углерода,

но в продуктах процесса может присутствовать сажа, а на поверхности УНВ

- слой пироуглерода. Для того чтобы этого избежать, на разложение подают

смесь углеводородов с инертным газом, как правило, водородом. Наличие

дополнительной стадии смешения не благоприятно сказывается на экономических

показателях процесса.

С экономической точки зрения более целесообразным является использование

для синтеза УНВ отходящих газов, образующихся в технологических

процессах и содержащих углеводороды. Одним из них является газ, образующийся

при разложении углеводородов в электрической дуге (в процессе

электрокрекинга).

6

Процесс разложения углеводородов в электрических разрядах

разрабатывался как один из методов получения ацетилена для

нефтехимической промышленности. Ацетилен, полученный методом

электрокрекинга, был дешевле, по сравнению с ≪карбидным≫ ацетиленом, а

его концентрация в газе значительно выше, чем в газах термоокислительного

пиролиза. Однако, после переориентации химической промышленности на

этилен, интерес к электрокрекингу заметно снизился.

Вместе с тем процесс электрокрекинга позволял не только получать газы,

содержащие до 30 % об. ацетилена, но и был поливариантным по сырью.

Разложению подвергались не только фракции переработки нефти, но и жидкие

органические отходы химической и нефтехимической промышленности,

что позволяет рассматривать процесс электрокрекинга как метод их утилизации.

Целью данной диссертационной работы является разработка технологии

получения углеродных нановолокон из газа электрокрекинга, как одной

из стадий комплексного процесса по утилизации жидких органических отходов

химических и нефтехимических производств, с получением ценных продуктов

и водорода.\_\_

**Выводы**

**1.** Проведены систематические исследования получения углеродных нановолокон

из газа электрокрекинга жидких углеводородов. На примере железо-,

кобальт-, никельсодержащих катализаторов показана возможность получения

углеродных нановолокон из газа электрокрекинга с высокой селективностью.

2. Для исследованных каталитических систем определены условия образования

углеродных нановолокон с максимальной селективностью и выходом.

3. Предложена схема механизма образования углеродных нановолокон из

газа электрокрекинга на катализаторе y-Fe203 и определены кинетические

характеристики реакции.

4. Исследованы характеристики углеродных нановолокон, синтезированных

из газа электрокрекинга в различных условиях. Показано, что повышение

температуры приводит к повышению степени графитации волокна и

снижению содержания волокнистых форм углерода в продукте.

5. Показана возможность модификации углеродных нановолокон, полученных

из газа электрокрекинга. Это позволяет получать высокографити-

зированные волокна без примесей сажи и пироуглерода.

6. Предложена принципиальная процессуальная схема утилизации жидких

органических отходов методом электрокрекинга и получения, из образовавшихся

при этом продуктов, широкого спектра углеродных материалов.