

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение  
Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов



На правах рукописи

**Лугвищук Дмитрий Сергеевич**

**Парциальное окисление природного газа как  
способ получения углерода с луковичной  
структурой**

05.17.07 – Химическая технология топлива и  
высокоэнергетических веществ

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., Мордкович В.З.

**Москва – 2021**

## Оглавление

Введение.....	5
<b>1. Литературный обзор .....</b>	<b>15</b>
1.1 Особенности процесса некаталитического парциального окисления природного газа. ....	15
1.1.1 Обзор способов получения синтез-газа. ....	15
1.1.2 Термодинамические и кинетические особенности процесса парциального окисления природного газа. ....	22
1.1.3 Обзор технических решений, коммерчески реализованных технологий и конструкций реакторов парциального окисления .....	29
1.1.4 Образование сажевых депозитов в ходе процесса парциального окисления природного газа.....	35
1.2 Способы получения углерода с луковичной структурой и его свойства .....	40
1.2.1 Метод получения углерода с луковичной структурой дуговым разрядом.....	40
1.2.2 Метод получения углерода с луковичной структурой каталитическим осаждением из газовой фазы .....	45
1.2.3 Метод получения углерода с луковичной структурой термическим отжигом наноалмаза .....	46
1.2.4 Метод получения углерода с луковичной структурой путем пиролиза или термолиза углеводородного сырья.....	48
1.2.5 Сольвотермический метод получения углерода с луковичной структурой.....	50
1.2.6 Метод получения углерода с луковичной структурой в пламени и детонационным способом. ....	51
1.3 Области применения углерода с луковичной структурой .....	54
1.3.1 Применение углерода с луковичной структурой в области трибологии.....	54
1.3.2 Применение углерода с луковичной структурой в электрохимии.....	58
1.3.3 Функционализация углерода с луковичной структурой для каталитических приложений .....	60
1.3.4 Применение углерода с луковичной структурой для создания функциональных композитов .....	63
<b>2. Экспериментальная часть .....</b>	<b>67</b>
2.1 Установка парциального окисления природного газа.....	67

2.1.1	Описание сырьевых газов и продуктов установки парциального окисления природного газа.....	67
2.1.2	Описание установки парциального окисления природного газа .....	68
2.1.3	Методика проведения экспериментов на установке парциального окисления природного газа.....	75
2.1.4	Хроматографический анализ реагентов и продуктов в процессе парциального окисления природного газа.....	76
2.1.5	Методика получения и сбора углерода с луковичной структурой .....	77
2.2	Методы исследования углерода с луковичной структурой .....	79
2.2.1	Просвечивающая электронная микроскопия .....	79
2.2.2	Растровая электронная микроскопия .....	79
2.2.3	Термический анализ.....	79
2.2.4	Спектроскопия комбинационного рассеяния света.....	79
2.2.5	Рентгенофазовый анализ .....	80
2.2.6	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	80
2.2.7	Измерения удельной площади поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.....	80
<b>3.</b>	<b>Результаты и их обсуждение .....</b>	<b>81</b>
3.1	Влияние параметров реактора и сопла на выход основных продуктов реакции парциального окисления.....	81
3.1.1	Проработка камеры горения, параметров сопла и закалки газовых продуктов .....	81
3.1.2	Модернизация технологической схемы процесса парциального окисления для сбора углерода с луковичной структурой .....	95
3.2	Влияние линейной скорости потока на получение основных продуктов процесса .....	97
3.3	Влияние мольного соотношения кислород/природный газ на основные параметры процесса получения углерода с луковичной структурой.....	100
3.4	Исследование свойств углерода с луковичной структурой .....	107
3.4.1	Изучение морфологии углерода с луковичной структурой.....	109
3.4.2	Изучение поверхностных свойств углерода с луковичной структурой .....	120
3.5	Фазовые переходы в углероде с луковичной структурой при давлениях до 48 ГПа .....	123

3.6	Сверхгидрофобные композитные покрытия на основе углерода с луковичной структурой.....	136
3.7	Исследование углерода с луковичной структурой в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях .....	143
	Заключение.....	148
	<b>Выводы</b> .....	150
	Список литературы:.....	152

### Список сокращений и условных обозначений:

#### Аббревиатуры:

ATR – autothermal reforming (пароокислородная конверсия метана)

ВЖН – метод расчета распределения пор по размеру предложенные Барретом-Джойнером-Халендой.

DRM – dry reforming of methane (углекислотная конверсия метана)

DEC - diethyl carbonate (диэтилкарбонат)

EC – ethylene carbonate (этиленкарбонат)

FEC - fluoroethylene carbonate (фторэтиленкарбонат)

GTL – gas-to-liquid (газ в жидкость)

НАСА – H-Abstraction/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Addition (отщепление H/присоединение C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

РОХ – partial oxidation (парциальное окисление)

PC - propylene carbonate (пропиленкарбонат)

SMR – steam methane reforming (паровая конверсия метана)

БЭТ – метод математического описания физической адсорбции предложенный Брюнауером-Эмметом-Теллером

ГХ – газовая хроматография

ДТА – дифференциальный термический анализ

КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света

МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

ОРКВГ – обратная реакция конверсии водяного газа

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды

ПВДФ – поливинилиденфторид

ПГ – природный газ

ПНГ – попутный нефтяной газ

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

РКВГ – реакция конверсии водяного газа

РПО – реактор парциального окисления

РПР – распределение пор по размеру

РФА – рентгенофазовый анализ

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СЖУ – синтетические жидкие углеводороды

ТГА – термогравиметрический анализ

ТПА – транс-полиацетилен

ТС – термическая стабильность

УЛС – углерод с луковичной структурой

УПП – удельная площадь поверхности

УС – углеводородное сырье

ФТ – процесс Фишера-Тропша

ЧМ – газ с содержанием метана 99,99 об. %

ЭРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

*Латинские обозначения величин:*

$V_0$  – объемный модуль упругости (модуль объемного сжатия), ГПа

$\Delta H$  – тепловой эффект химической реакции,  $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$

$p(\text{Газ})$  – парциальное давление, бар

## Введение

### Актуальность темы и степень ее разработанности

Процессы и технологии, связанные с глубокой переработкой природных ресурсов, в настоящий момент являются крайне востребованными. Одним из актуальных технологических направлений является повышение эффективности переработки природных ресурсов, в частности, природного (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ). Согласно Парижскому соглашению, подписанному 22 апреля 2016 года, в формате Рамочной конвенции ООН об изменении климата, снижение концентрации  $\text{CO}_2$  в атмосфере Земли, начиная с 2020 года, до пред-индустриального уровня, является основной задачей для ученых в области переработки и утилизации природных ресурсов [1]. Таким образом разработка оптимальных технологий глубокой переработки ПГ и ПНГ, исключающих или минимизирующих выбросы вредных веществ в атмосферу, является особенно актуальной.

В Российской Федерации, по разным оценкам, на факелах сжигается около 20 млрд.  $\text{м}^3$  ПНГ, и наша страна является лидером по данному показателю [2]. Основными преградами на пути технологий, способствующих решению данной проблемы, являются высокие капитальные затраты и техническая сложность реализации на удаленных и труднодоступных, крупных месторождениях российского газа. Это месторождения в Западной Сибири, на шельфах Карского и Баренцева морей, а также Арктики и Дальнего Востока. Следует отметить, что в последние годы наблюдается увеличение объемов добычи ПГ в России. За 2019 год было добыто 737 млрд.  $\text{м}^3$  газа, без учета объемов, сожженных на факелах [3]. Однако степень переработки ПГ и ПНГ продолжает падать в связи с устареванием технологического оборудования и увеличением расходов, требуемых для поддержки существующих технологий [4,5]. В настоящее время, в Российской Федерации функционирует 30 газоперерабатывающих предприятий, в том числе работающих на газоконденсатных месторождениях и перерабатывающих ПНГ [4]. Следует отметить, что, согласно прогнозам Международного энергетического агентства общий объем потребления энергии

будет расти в среднем на 1,6 % в год, таким образом к 2050 году, объем потребления энергии может достигнуть 22 122 млн тнэ (тонн нефтяного эквивалента) в 2050 г. Поэтому совокупность таких факторов, как снижение доли доступных нефтяных ресурсов и рост потребления энергии приведет к увеличению доли ПГ в мировом энергобалансе. Вопрос переработки ПГ в ценные продукты для Российской Федерации стоит особенно остро. Только 3% добываемого газа проходит химическую переработку в ценные продукты с добавочной стоимостью, когда среднемировой показатель стремится к 5% [6]. Поэтому необходима разработка новых процессов и технологий, с помощью которых будет возможна экономически выгодная переработка ПГ.

Наибольшее распространение и известность получили два технологических направления переработки ПГ или ПНГ в продукты с повышенной добавленной стоимостью - это одностадийная конверсия и производство химических продуктов через промежуточную стадию получения синтез-газа, который в основном состоит из смеси водорода и монооксида углерода. Из методов одностадийной конверсии, наиболее широкое применение получил только пиролиз, остальные процессы считаются экономически малоэффективными в следствие низкой производительности. С другой стороны, технологии, производственный цикл которых проходит через получение синтез-газа, получили широкое применение благодаря тому, что получаемый синтез-газ является сырьевой основой для множества технологических процессов органической химии. Синтез-газ широко используют, например, в таких технологиях, как получение водорода, метанола и других спиртов, аммиака и жидких углеводородов по методу Фишера-Тропша (ФТ) [7–9].

В зависимости от применяемого типа окислителя существуют четыре основных пути получения синтез-газа паровая конверсия метана (steam methane reforming - SMR), парциальное окисление метана (partial oxidation of methane - POX), углекислотная конверсия метана (dry reforming of methane - DRM), парокислородная конверсия метана (autothermal reforming - ATR). В зависимости от способа получения синтез-газа, соотношение  $H_2/CO$  в

продуктах реакции также меняется, при этом отклоняясь от стехиометрического, в силу протекания побочных реакций и невозможности создания идеальных условий. Данные технологии являются каталитическими. При этом процесс РОХ можно также реализовать не применяя катализатор. Другим преимуществом данного способа получения синтез-газа является то, что его основная реакция – экзотермическая, поэтому в ходе конверсии производится достаточно тепла, которое можно рекуперировать для нужд производства, вплоть до обеспечения самодостаточности процесса. Простота аппаратного оформления и отсутствие катализатора делает процесс РОХ весьма привлекательным для переработки ПГ и ПНГ. Недостатком данного процесса являются побочные реакции, приводящие к образованию побочного продукта – аморфной сажи согласно [10].

Процесс РОХ можно настроить с получением побочного углеродного продукта высокой добавленной стоимости - углерода с луковичной структурой (УЛС). УЛС используется при изготовлении композитных материалов или нанокапсул (Ni/C, FeCo/C), входящих в состав радиозащитных покрытий, со способностью к поглощению СВЧ излучения в широком диапазоне частот. Данный материал также обладает превосходными трибологическими [11,12], электрохимическими и каталитическими характеристиками [13].

В настоящее время существует ряд способов, позволяющих получать УЛС, однако данные процессы сложно или невозможно масштабировать для синтеза в промышленных масштабах.

В этой связи разработка процесса РОХ, эффективно конвертирующего ПГ или ПНГ в синтез-газ позволит, во-первых, снизить объемы сжигания таких газов на факелах, тем самым понизить выбросы CO<sub>2</sub> и других вредных веществ в атмосферу, а во-вторых углубить степень переработки природных ресурсов в продукты с высокой добавленной стоимостью.

В современных условиях требования к газоперерабатывающим технологиям очень высоки, и для внедрения процесса в промышленность требуется преодолеть ряд инженерных и научных задач, связанных с

минимизацией капитальных затрат: уменьшением стадий переработки сырья и количества оборудования, при удовлетворении требованиям по надежности.

Таким образом, **целью настоящей работы** являлась разработка процесса парциального окисления ПГ кислородом для одновременного получения синтез-газа и УЛС, а также установление возможности применения УЛС путем исследований его прикладных свойств.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- Разработать оригинальную испытательную установку парциального окисления ПГ кислородом для одновременного получения синтез-газа и УЛС.
- Исследовать процесс парциального окисления ПГ, определить параметры, обеспечивающие стабильность получения синтез-газа заданного состава.
- Изучить параметры парциального окисления, обеспечивающие образование УЛС и регулирующие его выход.
- Исследовать физико-химические свойства полученного УЛС.
- Изучить возможности применения УЛС в прикладных областях науки и техники.

### **Научная новизна работы**

В работе впервые предложен и экспериментально подтвержден способ получения УЛС в процессе РОХ ПГ техническим кислородом. Показано, что процесс РОХ можно настроить под синтез УЛС.

Показана возможность контроля выхода УЛС в процессе РОХ путем варьирования мольного соотношения сырьевых газов  $O_2/ПГ$  в интервале 0,65 – 0,75. Установлено, что в данном интервале возможно одновременное получение УЛС и синтез-газа в стабильном режиме работы процесса РОХ.

Впервые получено покрытие на основе суспензии УЛС/гексан, которое находится в сверхгидрофобном состоянии с краевым углом смачивания в  $152^\circ$ . Исследованы способы нанесения таких покрытий и определен концентрационный предел частиц УЛС в гексане, он составляет 2 - 3 мг/мл.

Впервые показано, что под давлением 48 ГПа в алмазных наковальнях с применением пластической деформации УЛС претерпевает частично обратимый фазовый переход с приростом  $sp^3$ -гибридизованного углерода в 50%. В эксперименте был зафиксирован высокий модуль сжатия  $B_0 = 486 \pm 15$  ГПа.

В работе показано, что величина доступной удельной площади поверхности УЛС не оказывает серьезное влияние на удельную обратимую электрическую емкость УЛС, использованного в качестве анода в натрий-ионных батареях. Обнаружено сильное влияние используемого электролита на обратимую электрическую емкость УЛС, использованного в качестве анода в натрий-ионных батареях.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

В работе представлен способ получения УЛС в процессе РОХ ПГ техническим кислородом, данный метод позволяет значительно сократить затраты на синтез УЛС и достигать выхода до 63,57 г/ч на 1 н.м<sup>3</sup>/ч ПГ. Регулировка условий ведения процесса РОХ позволяет получать УЛС с конкретным набором химико-физических свойств, что может быть использовано для синтеза УЛС под конкретные прикладные задачи. Продемонстрирована возможность использования УЛС в натрий ионный батареях, а также в создании покрытий, находящихся в сверхгидрофобном состоянии. Результаты работы могут быть использованы для разработки и проектирования опытно-промышленных установок переработки ПГ в синтез-газ и УЛС как ценного продукта с высокой добавленной стоимостью.

### **Методология и методы исследования**

В основе методологии работы применялись экспериментальные и теоретические методы исследования. Были проведены сравнительные исследования кинетики газо-химических реакций процесса РОХ, влияние параметров процесса на выход продуктов. Анализ состава газообразных реагентов и продуктов процесса РОХ проводили методом газовой хроматографии (ГХ). В работе было проведено комплексное исследования

полученного УЛС методами физико-химического анализа, такими как просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), рентгенофазовый анализ (РФА), термический(термогравиметрический) анализ (ТГА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), низкотемпературная адсорбция-десорбция азота по методу БЭТ (Брюнауэра-Эммета-Теллера). Экспериментальные исследования процесса РОХ ПГ техническим кислородом, проходили на оригинальной испытательной установке с производительностью по синтез-газу до 8 н.м<sup>3</sup>/ч, собранной автором и коллегами для отработки и реализации технических решений.

**Объекты исследования** – синтез-газ различного состава, а также УЛС, полученный в процессе РОХ при различных мольных соотношениях O<sub>2</sub>/ПГ.

**Предмет исследования** – структурные и физические свойства, а также прикладные характеристики УЛС и композитов на его основе.

**Положения, выносимые на защиту:**

- 1) Разработка процесса парциального окисления природного газа, открывающего возможность одновременного получения углерода с луковичной структурой и синтез-газа заданного состава в стабильном режиме работы.
- 2) Результаты экспериментального исследования процесса парциального окисления с одновременным получением синтез-газа и углерода с луковичной структурой. Исследованная зависимость параметров процесса, влияющая на конверсию сырьевых газов и на распределение газовых и твердых продуктов.
- 3) Результаты физико-химического исследования свойств углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления при различных мольных соотношениях O<sub>2</sub>/ПГ. Возможность использования регулировки мольного соотношения сырьевых газов для изменения выхода и физико-химических свойств углерода с луковичной структурой.
- 4) Результаты использования углерода с луковичной структурой в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях. Возможность использования

углерода с луковичной структурой в суспензии с гексаном для создания покрытия, обладающего сверхгидрофобностью.

5) Результаты исследования углерода с луковичной структурой в условиях высокого давления (до 48 ГПа) с применением пластических деформаций в алмазных наковальнях.

### **Достоверность и апробация результатов**

Достоверность полученных в работе экспериментальных данных обеспечена современными методами физико-химического анализа, в том числе, газовой хроматографией, и применением стандартных технических средств измерения и контроля технологических параметров.

Результаты диссертационной работы были представлены и обсуждены на XII Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2018), на 61-й Всероссийской научной конференции МФТИ (Москва, 2018), на III международном симпозиуме по Электромагнитным Свойствам Новых Материалов (Electromagnetic Properties of Novel Materials) (Moscow, 2018), на 14-ой международной конференции «Современные Углеродные Наноструктуры» («Advanced Carbon Nanostructures») (Saint Petersburg, 2019), на III Международной научно-практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2019), на Двенадцатой Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, 2020).

### **Личный вклад автора**

Все представленные в диссертационной работе результаты получены лично автором или при его непосредственном участии. Экспериментальные исследования, в том числе приготовление реагентов, монтаж и модернизация установки, отладка оборудования, анализ состава реагентов и продуктов процесса парциального окисления проводились лично автором диссертации. Постановка задач исследования и анализ полученных экспериментальных

результатов были выполнены автором совместно с научным руководителем – заведующим отделом НХТиНМ ФГБНУ ТИСНУМ, д.х.н. В.З. Мордковичем.

### **Публикации**

Результаты исследований отражены в 13 печатных работах, из которых 6 опубликованы в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК Российской Федерации и индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и 7 тезисов докладов на научных конференциях.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 171 страницах, содержит 68 рисунков, 14 таблиц и 205 библиографических ссылок.

## 1. Литературный обзор

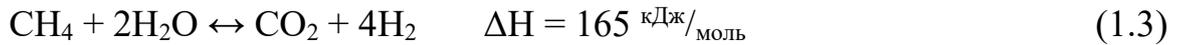
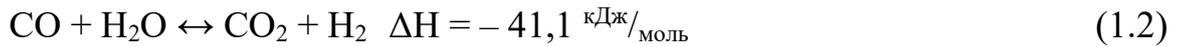
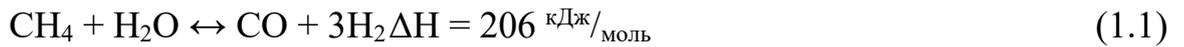
### 1.1 Особенности процесса некаталитического парциального окисления природного газа

#### 1.1.1 Обзор способов получения синтез-газа

Синтез-газ можно получить путем окислительной переработки различных видов углеродсодержащего сырья [14,15]. В настоящее время, синтез-газ является промежуточным сырьем для крупнотоннажных химических продуктов, например, таких как метанол, диметиловый эфир, аммиак, уксусная кислота, оксо-спирты, изоцианаты, водород и синтетические жидкие углеводороды (СЖУ) [8,16–20].

Существует несколько основных путей получения синтез-газа посредством технологий: SMR, POX, DRM и ATR. В зависимости от применяемого окислителя и условий ведения процесса на выходе образуется синтез-газ с разным мольным соотношением  $H_2/CO$ .

Наибольшее число промышленных агрегатов по конверсии ПГ и ПНГ в синтез-газ представлено установками, построенными на основе процесса SMR. Типичное реакторное исполнение для такого процесса — это труба из жаропрочного сплава, к которой постоянно подводится тепло извне, обычно с помощью внешних горелок из-за того, что основные реакции процесса эндотермические (1.1, 1.2, 1.3). ПГ и пар, предварительно подогреваются до температуры около 600 °С, затем парогазовая смесь проходит через трубу, заполненную катализатором, где и протекает каталитическая конверсия сырьевых газов в водород, монооксид углерода и диоксид углерода. В качестве катализаторов данного процесса широко используются никелевые катализаторы, например промотированный Ni нанесенный на пористый носитель  $\alpha-Al_2O_3$ . В таком процессе, полученный синтез-газ выходит из риформера при температуре около 900 °С, в зависимости от используемой каталитической системы [21,22].



Альтернативный способ получения синтез-газа — это процесс РОХ, где в качестве окислителя ПГ вместо пара, используется чистый кислород или воздух.

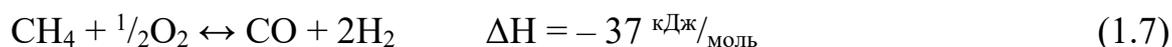
Парциальное окисление - это процесс, в котором количество окислителя меньше чем необходимо согласно стехиометрии для полного сгорания углеводородного топлива [23]. Преимущества этого процесса сравнению с SMR заключаются в быстром времени отклика системы, компактности исполнения и меньшей чувствительности к изменению расхода сырьевых потоков, а также скорости реакции [24]. Процесс можно проводить как с катализатором, так и без его применения.

Каталитические системы, используемые для процессов SMR и РОХ очень похожи. В основном, в качестве катализаторов используют переходные металлы (Co, Ni и Fe), сложные многокомпонентные оксиды с перовскитоподобной кристаллической структурой и благородные металлы [15,21,25,26]. По температурным параметрам данные процессы также имеют сходство. Таким образом, по сравнению с процессом некаталитического РОХ основными преимуществами ведения процесса с использованием катализатора являются понижение температуры конверсии ПГ или другого углеводородного сырья (УС) до 900°C (вместо 1300-1500°C) и возможность контроля селективности продуктов с помощью различных каталитических систем. Вместе с этим усиливаются требования по предварительной подготовке и очистке сырьевых газов от примесей, являющихся ядом для катализатора. Также остро стоит проблема закоксовывания активной поверхности катализатора. С другой стороны, процесс некаталитического РОХ не имеет данных недостатков, и, кроме того, позволяет получать более высокую степень конверсии сырья [25,27]. Из недостатков процесса

некаталитического РОХ можно отметить низкое соотношение  $H_2/CO$  (1,6-1,8) в получаемом синтез-газе, которое в промышленности обычно корректируется с помощью реакции конверсии водяного газа (РКВГ), потребность в чистом кислороде, очистке от остаточного азота и непрореагировавшего кислорода, в случае использования воздуха в качестве окислителя, а также образование аморфных сажевых агломератов и мелкодисперсной сажи, за счет протекания побочных реакций (1.4, 1.5, 1.6) [28–31]:



Брутто формула основной реакции парциального окисления (1.1.7):



Как показывают литературные данные и промышленный опыт, полностью избежать образования сажи не удастся, однако существуют способы, позволяющие минимизировать ее количество. Для этого обычно проводят процесс при температурах выше  $1200^\circ\text{C}$ , в таком случае равновесие реакции (1.4) и (1.7) будет сдвинуто в сторону образования продуктов. При этом скорость образования сажевых частиц, по разным оценкам составляет около 10 мс, поэтому необходимо обеспечить быструю закалку синтез-газа для минимизации протекания реакции (1.4) [32].

Несмотря на недостатки процесса РОХ, растущие затраты на производство катализаторов, диверсификация сырьевой базы, а также растущие мощности заводов несомненно ведут к повышению интереса к некаталитическим процессам [33].

Реакция (1.7) слабо экзотермическая, а полученный, в ходе конверсии метана синтез-газ покидает реактор парциального окисления (РПО) при

высокой температуре от 1200°С до 1500° С. Более того, данный процесс обычно проводят при повышенных давлениях, для улучшения общей экономики последующих процессов переработки [25,27,30]. Очевидно, что согласно брутто-реакции (1.7), процесс РОХ протекает с увеличением объема, а согласно принципу Ле-Шателье повышение давления смещает равновесие в сторону исходных компонентов, что приводит к увеличению количества остаточного метана в продуктах реакции. Для компенсации данного эффекта необходимо увеличить температуру реакции, поэтому процесс РОХ проводят с избытком окислителя. Например, увеличение мольного соотношения  $O_2/C_{full}$  ( $C_{full}$  – все углерод содержащее сырье) на 5% позволяет повысить температуру в зоне реакции на 100°С, что ведет к увеличению конверсии сырья. Соответственно, остаточное содержание метана в таком случае снижается в 6 раз [23].

Производительность процесса РОХ зависит как от конверсии ПГ в синтез-газ, так и эффективной рекуперации тепла газообразных продуктов реакции. Коммерчески реализованные процессы РОХ для получения синтез-газа из жидких и газообразных углеводородов принадлежат компаниям Lurgi [16,34], Техасо [20,35] и Shell [9,36,37]. Типичная принципиальная схема процесса газификации, реализованная компанией Техасо Syngas Generation Process представлена на рис. 1.1.

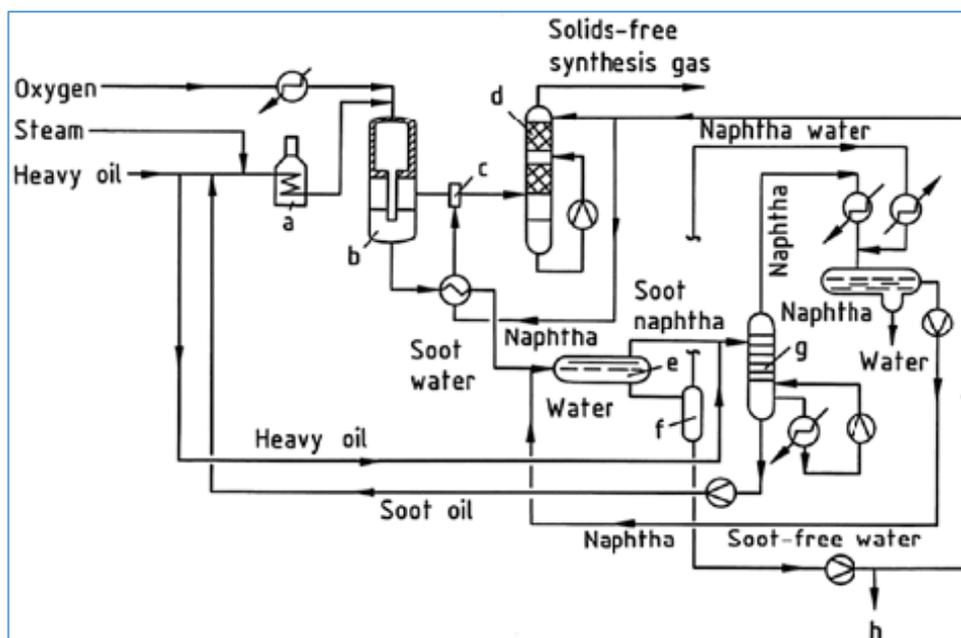
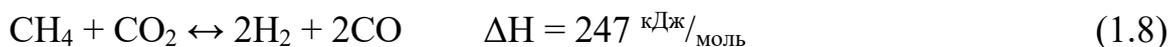


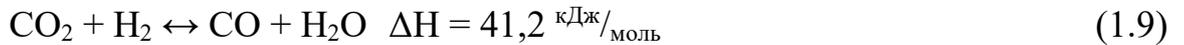
Рисунок 1.1. Принципиальная схема процесса газификации тяжелой нефти компании Техасо. а) Предварительный подогреватель; б) Реактор; в) Секция скруббера Вентури; д) сажевый скруббер; е) Декантер; ф) Равновесная дистилляция; г) Адсорбционная колонна с лигроиновым орошением; h) Очистка воды [20].

Процесс РОХ может быть реализован с использованием различных окислителей, - как чистого кислорода, так и воздуха. В промышленности наибольшее распространение в качестве окислителя получил чистый кислород [16,20,34–36], в силу того, что, в отличие от воздуха, синтез-газ не содержит азот.

Другим примером конверсии метана может послужить процесс DRM, в котором в качестве окислителя используется углекислота. Это достаточно интересная технология для производства синтез-газа, так как она может быть использована, например, для конверсии парниковых газов, в частности  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  в ценные промежуточные продукты, такие как синтез-газ. В общем виде уравнение реакции выглядит следующим образом:



Данный процесс протекает через ряд сложных промежуточных реакций, влияющих на DRM посредством обратной реакции конверсии водяного газа (ОРКВГ):



В протекании ОРКВГ кроется серьезный недостаток процесса DRM, это быстрая деактивация катализатора вследствие отложений углерода на поверхности его активных центров. Это происходит в основном за счет реакций диспропорционирования CO (1.4) (реакция Белла-Будуара) и разложения метана (1.5). Для снижения скорости закоксовывания поверхности катализатора и увеличения срока службы используют каталитические системы на основе Ni и Co [25,30,38].

Процесс ATR сочетает РОХ и адиабатический паровой риформинг в одном реакторе. Принципиальная схема процесса ATR представлена на рис. 1.2.

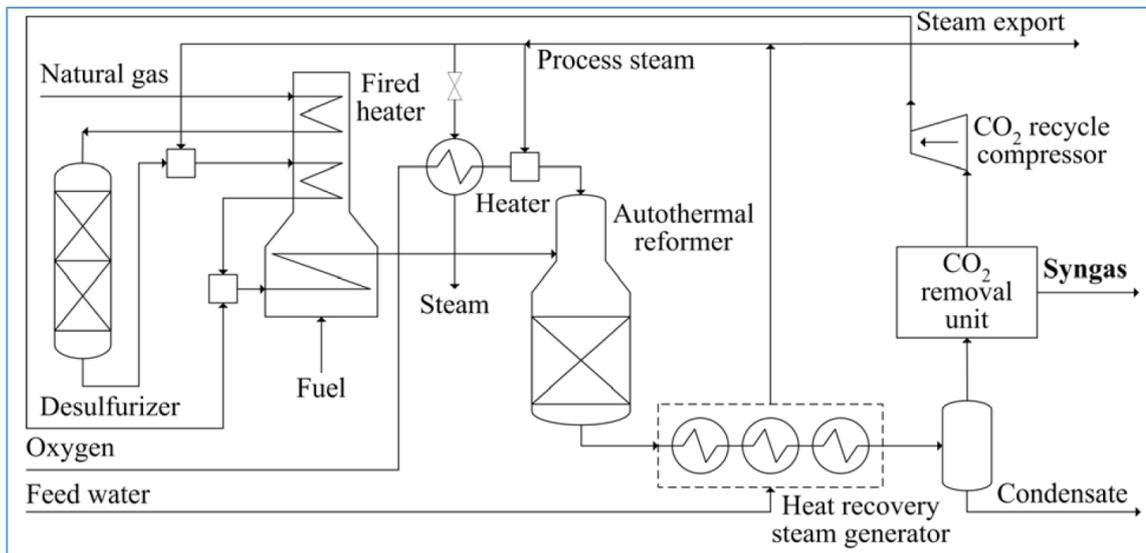


Рисунок 1.2. Типичная принципиальная схема процесса ATR [39].

Ключевыми реакциями в процессе ATR являются: реакция окисления (1.10), реакция риформинга (1.1) и РКВГ (1.2) [8,18,40,41]. В процессе ATR протекает паровая конверсия ПГ. Парогазовая смесь (смесь ПГ и пара) и

кислород разделяется и подается в реактор. Реакции парциального окисления протекают в зоне горения, далее продукты проходят через слой катализатора, где протекают реакции риформинга. Конструкция реактора ATR представляет собой футерованный сосуд высокого давления с горелкой, и камерой горения в верхней секции, и слоем катализатора в нижней секции. Температура получаемого синтез-газа на выходе из реактора составляет около 1000°C.



Основные термодинамические параметры процессов SMR, POX, DRM и ATR приведены в таблице 1.1. В отличие от процессов POX и ATR, такие процессы, как SMR и DRM на практике являются сравнительно менее компактными, - в связи с термодинамикой основных реакций есть необходимость постоянного подвода внешнего тепла. Процесс SMR является подходящей основой для производства водорода из-за большого соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  в синтез-газе. Преимуществом процесса POX, в сравнении с процессом ATR, является более компактная система очистки полученного синтез-газа от  $\text{CO}_2$  и отсутствие затрат на катализатор, что позволяет реализовывать процесс POX большей удельной мощностью.

Таблица 1.1. Характеристика методов получения синтез-газа.

Процесс	Операционные параметры процесса		Мольное соотношение $\text{H}_2/\text{CO}$
	Температура, °C	Давление, бар	
SMR	600-900	15-40	2-7
POX	1200-1500	1-150	1,6-1,8
DRM	650-950	0-1	1
ATR	850-1000	20-40	1,6-3

Проведение процесса POX при высоком давлении является допустимым решением для крупных проектов, в целях повышения эффективности GTL технологии (gas-to-liquid – газ в жидкость). Разработка процесса POX должна отвечать требованиям по компактности и эффективности, таким образом было

бы рационально обеспечить протекание процесса при давлении, близком к атмосферному. Далее будут рассмотрены основные кинетические и термодинамические параметры процесса РОХ.

### **1.1.2 Термодинамические и кинетические особенности процесса парциального окисления природного газа**

Основными продуктами процесса РОХ при высоких температурах являются  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ , за исключением примесей [42]. В основном, распределение продуктов зависит от температуры, давления, соотношения кислорода к метану в сырьевых потоках, а также от кинетических лимитирующих факторов.

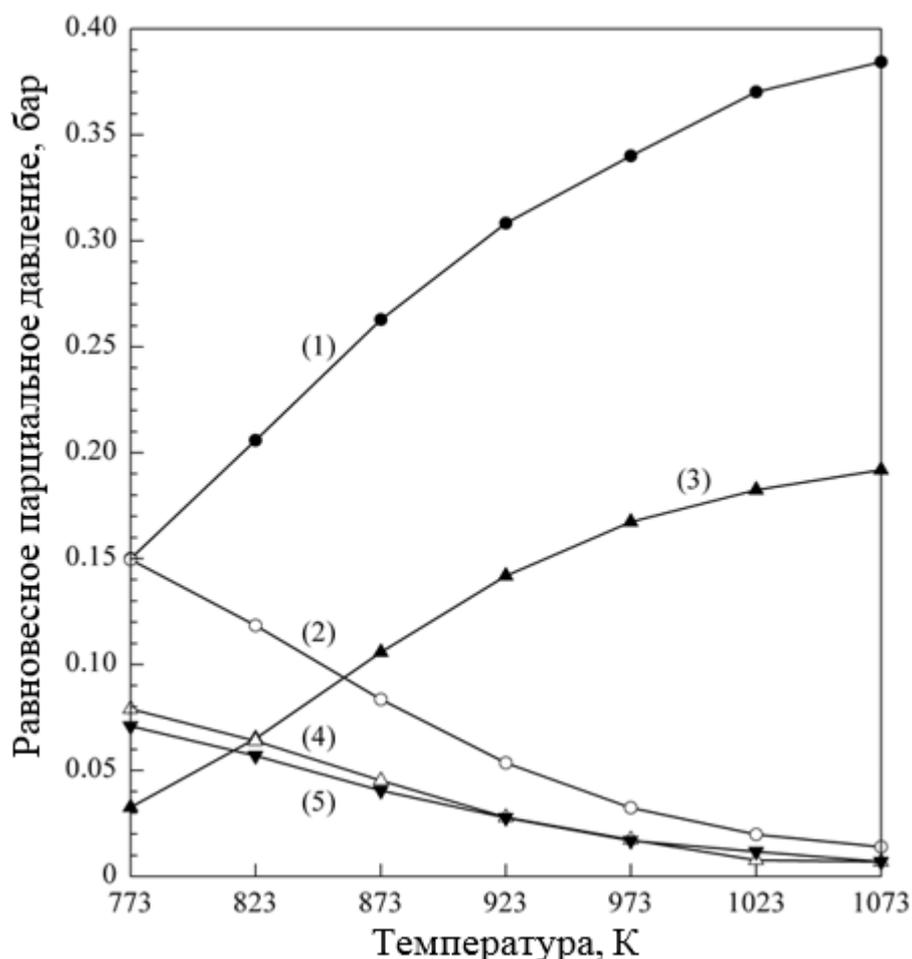


Рисунок 1.3. Равновесный состав газа для парциального окисления метана при давлении 1 бар и соотношении  $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$ ; (1)  $p(\text{H}_2)$ , (2)  $p(\text{CH}_4)$ , (3)  $p(\text{CO})$ , (4)  $p(\text{CO}_2)$ , (5)  $p(\text{H}_2\text{O})$  [43].

Из данных представленных на рис. 1.3 можно сделать вывод, что селективность по CO и  $\text{H}_2$  увеличивается с ростом температуры. Таким образом, высокая конверсия и селективность могут быть достигнуты при значениях температуры выше  $800^\circ\text{C}$ . При этом в работе [44] отмечается, что с увеличением давления в процессе POX растет парциальное давление метана, диоксида углерода и воды. В этом случае, очевидно, что, исходя из термодинамических параметров, выгодно проводить процесс при низком давлении. Проводить POX при высоком давлении также возможно, но для этого потребуется более высокая температура.

Следует отметить, что большой выход водорода и монооксида углерода на практике сложно получать при мольных соотношениях сырья  $\text{O}_2/\text{CH}_4 < 1$ . В

реальных условиях приходится работать с соотношениями, при которых на 1 молекулу метана приходится не менее 0,6 молекулы кислорода, другими словами, процесс желательно вести в узком интервале “сверхбогатых” смесей. В таких режимах концентрация метана будет превышать верхний концентрационный предел воспламенения при нормальных условиях.

В целях изучения процесса РОХ было проведено большое количество экспериментальных [34,45–53] и расчетных исследований [19,33,34,45,54–58] для выявления закономерностей влияния состава исходного сырья, условий подачи сырьевых потоков в реактор, соотношения окислителя к углеводородному сырью, а также влияния паров воды на процесс РОХ и сажеобразование.

В серии работ [33,34,57,59], были проведены расчеты на базе вычислительной гидродинамики (computational fluid dynamics – CFD) и их валидация на полупромышленном испытательном заводе НР РОХ (НР или High-Pressure – высокое давление), который был спроектирован и построен компанией Lurgi. Особенностью и основной целью этого завода являлась возможность проводить исследования процессов РОХ и АТР в условиях, близких к промышленным. В работе [59] были проведены исследования направленные на выявление влияния температуры и давления на процесс РОХ ПГ. Авторами установлено, что за пределами температуры в 1300°С кинетический эффект на конверсию сырья пропадает, а наиболее оптимальным давлением для НР РОХ является давление 60 бар. При этом, увеличение давления до 100 бар не оказало существенного влияния на процесс. В ходе исследований режимов эксплуатации процесса РОХ в интервале давлений от 50 до 70 бар, при температурах 1200°С (при давлении 50, 60 и 70 бар) и 1400°С (при давлении 50 бар), авторы работы [34] пришли к выводу о том, что увеличение давления приводит к росту соотношения  $H_2/CO$ , а конверсия ПГ при 1200°С варьируется от 95 до 96 об.%. При этом увеличение температуры до 1400°С позволяет достигать значений конверсии ПГ порядка 99,5 об. %. В данной работе авторы не отмечали влияния паров воды на

процесс, хотя, мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}/\text{ПГ}$  в отдельных случаях достигало приблизительно 0,6. Такое большое количество пара могло быть использовано для частичного подавления процесса сажеобразования.

На основе экспериментальных данных [34] были посчитаны и апробированы модели для турбулентного горения: Eddy Dissipation Concept (EDC) и улучшенная Flamelet/Progress-variable-based (FPV) в работе [57]. Согласно результатам расчетов, обе модели способны вполне достоверно предсказать состав полученного синтез-газа, а также длину и ширину пламени, при этом расчеты по модели EDC предсказывают большую конверсию, чем практически достижимую в экспериментах. В работе [33] построены 3D CFD модели для расчета и валидации различных типов горелочных устройств. Согласно данным, которые представили авторы, конструкция сопла оказывала важное влияние на процесс в целом, при этом не даны рекомендации, какое исполнение горелочного устройства подходит именно для процесса РОХ. Возможно, это связано с тем, что такая информация может являться предметом коммерческой тайны. Также, следует отметить, что в данных работах не обсуждается влияние сажеобразования, хотя в работе [34] есть упоминание о том, что из-за образования сажевых агломератов, возможность оптического контроля с увеличением времени эксперимента становится затруднительной. Очевидно, что в данном варианте аппаратного исполнения процесса, даже при температурах  $1400^\circ\text{C}$  и с добавкой избыточного количества перегретого пара высокого давления, процесс сажеобразования не подавлен полностью.

В работе [45] исследовали процесс РОХ, который проводили в потоковом реакторе, с сильно разбавленной аргоном смесью  $\text{O}_2$  и  $\text{CH}_4$  и контролем температур в интервале от  $950$  до  $1250^\circ\text{C}$ . Объемный расход сырьевой смеси в ходе экспериментов был задан на уровне  $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$ , с содержанием метана, кислорода и аргона 0,2, 0,1 и 99,7 об.% соответственно, чистота данных газов составляла 99,99%. При таком составе смеси, экзотермический эффект реакции (1.7) не был зафиксирован. Что характерно,

только в диапазоне температур от 1050 до 1250°C был получен синтез-газ с мольным соотношением  $H_2/CO$  близким к стехиометрическому 1,92-2,13. Авторы отмечают, что после нагрева реактора до 1150°C начинался процесс обильного сажеобразования, что вносило серьезную неопределенность при расчете материального баланса. Результатом данной работы, по мнению авторов, служит создание более точного расчетного механизма - NIST (National Institute of Standards and Technology – Национальный Институт Стандартов и Технологий, США), который может использоваться для моделирования процессов горения метана с целью расчетного прогнозирования количества  $CO$  и  $H_2$  в продуктах. Эта модель служит альтернативой таким расчетным моделям, как GRI 3.0 [60], Leeds [61], Konnov [62].

В работе [51] исследовали процесс РОХ в режиме сильно коптящего ламинарного пламени. В ходе испытаний было отмечено, что в зоне сажеобразования пламя обладало желто-оранжевым оттенком. В испытаниях, с целью получения ацетилена, осуществляли горение предварительно смешанных сырьевых смесей, состоящих из  $O_2$  и  $CH_4$ , взятых в мольных соотношениях 0,55, 0,60, 0,65. Авторы пришли к выводу, что максимальное количество ацетилена формируется на расстоянии 4-8 мм от горелки, при этом диацетилена и бензола больше производится в зоне реактора, следующей за зоной горения нежели чем в пламени. Авторы считают, что рекомбинация углеводородов с большей молекулярной массой, а также окисление гидроксильными радикалами за областью горения являются основными путями конверсии ацетилена в пламени с избытком УС.

Модель FPV была изучена в различных реакторах процесса РОХ, в режиме ламинарного и турбулентного горения [19]. Проверка расчетных данных в ламинарном режиме горения проводилась на лабораторной установке при атмосферном давлении и без предварительного подогрева сырьевых газов, а в режиме турбулентного горения на пилотной полупромышленной установке НР РОХ при давлении 61 бар. Отмечено, как и

в работах [33,57], что в области, близкой к соплу, существует зона смешения и быстрых экзотермических реакций. Реакции водяного газа и эндотермического риформинга предположительно протекают в уже почти полностью гомогенизированной газовой смеси. Согласно полученным данным, модель FPV позволяет достаточно точно описать медленные реакции риформинга, и предсказывать состав получаемого синтез-газа с точностью не менее чем 2,7 масс. % для отдельно взятого компонента газовой смеси.

Работы [46,63–65], в которых изучается процесс некаталитического РОХ, реализованный в матричных конверторах, позволяют понять термодинамику процесса РОХ. В качестве окислителя в данных системах, использовался атмосферный воздух, обогащенный кислородом воздух, а также чистый кислород. Изучение процесса РОХ с использованием окислительных смесей, разбавленных азотом, позволяет рассмотреть возможность получения синтез-газа с контролируемым содержанием азота, данный подход особенно актуален для технологии синтеза аммиака. При экспериментах с использованием воздуха с содержанием кислорода в диапазоне мольных соотношений  $O_2/CH_4$  от 0,68 до 0,76 наблюдали конверсию метана около 95%. При переходе от воздуха к кислороду, в качестве окислителя, конверсия снижалась до 88%, а с увеличением концентрации кислорода отмечались перегревы в зоне матричного риформера. Мольное отношение  $H_2/CO$  в конечном синтез-газе изменялось в интервале значений 1,6-1,9, в зависимости от соотношения сырьевых газов в исходной смеси [63]. Роль реакции гомогенного парового риформинга ацетилена в синтез-газ в процессе РОХ была изучена в работе [46]. Кинетический анализ состава продуктов богатых метано-воздушных смесей, позволил авторам разделить процесс на три стадии: на первой стадии протекают быстрые реакции и образуют основные продукты процесса РОХ, на второй стадии в силу недостатка окислителя начинает образовываться ацетилен, который подвергается паровому риформингу. На последней стадии достигается термодинамическое равновесие в следствие протекания медленного

бескислородного риформинга метана и парового риформинга. Таким образом, понимание процесса риформинга ацетилена может позволить избавиться от сажеобразования, т.к. ацетилен считается прекурсором для образования полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) и, соответственно, сажи [66]. Отдельного внимания заслуживает оценка влияния водяного пара на процесс РОХ, осуществляемый в реакторе матричного типа [65]. Пары воды позволили стабилизировать температурный режим процесса, в ходе испытаний температура внутри конвертера не превышала 1100°C, мольное соотношение пара к метану в ходе экспериментов варьировалось от 0 до 2,2. По мнению авторов, температура процесса РОХ в таких условиях является недостаточно высокой для протекания газофазных реакций с участием воды, в силу того что соотношение  $H_2/CO$  в полученном синтез-газе существенно не изменялось и оставалось около 1,8 при изменениях мольных соотношений  $O_2/CH_4$  от 0,68 до 0,76.

Похожие результаты показаны в работах [47,48], где авторы работали при более близких к стехиометрическим соотношениям окислителя к углеводородному сырью, 0,52-0,62. Процесс РОХ был организован в потоковом реакторе с принудительным нагревом для инициирования, регулировки и контроля температуры процесса. Конверсия метана в экспериментах была достаточно низкой, что авторы связывают с коротким временем пребывания в зоне горения. При этом отмечается высокая селективность в ацетилен, что может быть также связано с низкой конверсией метана и совпадает с выводами, сформулированными в исследованиях [46,51]. Состав синтез-газа, полученного в испытаниях, варьировался в пределах мольных соотношений  $H_2/CO$  от 1,44 до 1,98, в зависимости от условий эксперимента. Также следует отметить низкую объемную концентрацию  $CO_2 = 3-4\%$  в продуктах реакции.

Исходя из анализа термодинамических параметров и кинетических условий проведения процесса РОХ можно сделать вывод, что таких параметры, как мольное соотношение сырьевых газов, наличие примесей в

сырьевых газах, время пребывания газовой смеси в зоне горения, температура предварительного нагрева и условия смешения сырьевых газов, ввод в процесс таких добавок как  $H_2$ ,  $CO_2$ , пары воды и, аппаратные и технологические решения по реализации процесса, - влияют на конечный состав синтез-газа и наличие сажи. Поэтому для подбора оптимальных параметров применяют расчётные модели и механизмы, которые позволяют оценить влияние отдельных термодинамических параметров на процесс. Как видно из анализа литературы, расчетные модели имеют свои ограничения, что ограничивает их применение и заставляет искать пути решения экспериментальным путем.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что проводить процесс РОХ при давлении, близкому к атмосферному, допустимо, а для достижения соотношений  $H_2/CO$  от 1,6 до 1,8 в получаемом синтез-газе, надо вести процесс в диапазоне оптимальных мольных соотношений окислителя к УС 0,65-0,75. Для уменьшения сажеобразования до минимума и увеличения конверсии метана процесс необходимо проводить в интервале температур от 1200 до 1500°C, а также применять различные технические решения, которые способствуют стабилизации процесса.

### **1.1.3 Обзор технических решений, коммерчески реализованных технологий и конструкций реакторов парциального окисления**

Потребность в использовании кислорода, в процессе РОХ, влечет за собой необходимость в реализации установки по его получению. Наиболее распространённый, промышленный метод получения кислорода— это криогенное разделение воздуха, являющееся крайне капиталоемкой технологией [67–70]. К недостаткам использования чистого производственного кислорода — можно отнести повышенные риски, связанные с взрывоопасностью. С другой стороны, при использовании воздуха в качестве окислителя встает необходимость в рецикле разбавленного азотом синтез-газа.

Процесс ПОХ осуществляется с использованием газовых смесей с недостатком кислорода, режим ведения процесса протекает на границе области воспламенения, при нормальных условиях. Компании Shell, Lurgi и Техасо являются крупнейшими разработчиками и лицензиарами в промышленного ПОХ, и располагают наиболее обширной историей и опытом в данной области.

Для технологий получения СЖУ и метанола необходимо мольное соотношение  $H_2/CO \sim 2$ , а в процессе ПОХ, при стабильном режиме работы, мольное соотношение  $H_2/CO$ , как правило достигает значений 1,6-1,8. Решить проблему низкого соотношения  $H_2/CO$  можно различными путями. Например, компания Shell реализовала собственный процесс Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS) на заводе в Бинтулу (Малайзия) и Pearl GTL (Катар). Разработка SMDS и его доведение до промышленного уровня продолжались более 30-ти лет. Основой технологии служит процесс получения синтез-газа парциальным окислением Shell Gasification Process (SGP) [9,36,37], схема которого представлена на рис. 1.4.

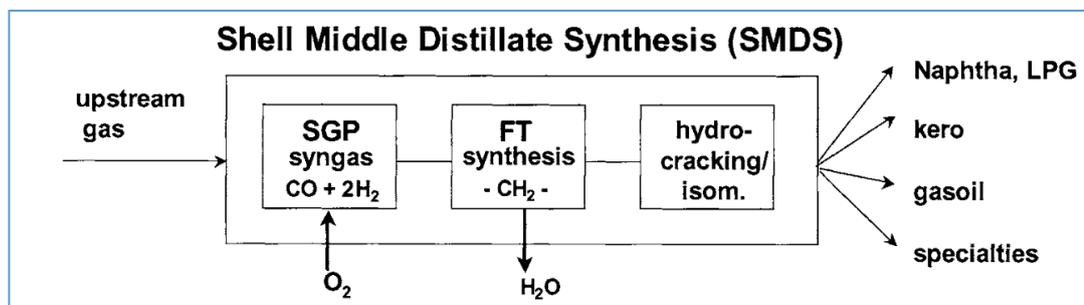


Рисунок 1.4. Схема процесса SMDS [36].

На заводах, где реализован процесс SMDS, параллельно четырем линиям конверсии ПГ методом ПОХ дополнительно используется еще один небольшой поток газа, состава  $C_{1-4}$ , который является газовым продуктом синтеза ФТ и направляется на конверсию методом SMR. Продукт конверсии SMR направляют на узел смешения с продуктом ПОХ, регулируя таким образом соотношение  $H_2/CO$  до необходимого уровня. Температура ведения процесса ПОХ на установках SGP составляет 1100-1300°C. В научно-

технической литературе приведено мало сведений о деталях реализации процесса РОХ компанией Shell, однако можно рассмотреть один из патентованных способов получения синтез-газа [71]. Сырьевые ПГ и кислород предварительно подогрели до 400 и 200 °С соответственно, подачу газов в горелочное устройство осуществляли отдельно. Схема горелки представлена на рис. 1.5.

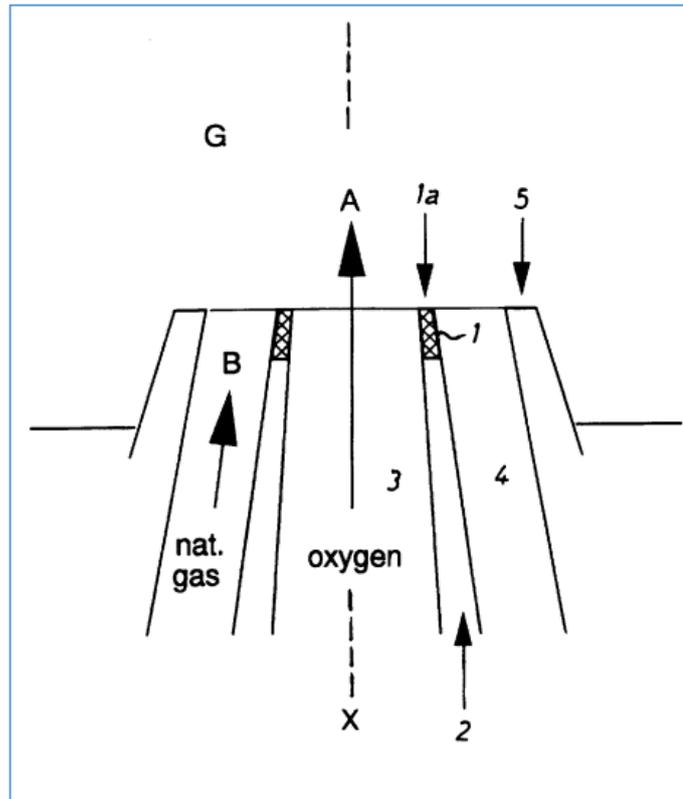


Рисунок 1.5. Схема горелочного устройства компании Shell для работы при высоком давлении: 1 – верхняя часть разделительной перегородки; 1a – верхушка разделительной перегородки, на которую нанесена керамика или благородный металл (Pt); 2 – разделительная перегородка; 3 – канал для подачи окислителя; 4 – канал для подачи ПГ; 5 – наружная стенка горелки. Стрелками А и В указаны направления подачи ПГ (25-60 м/с) и окислителя (50-100 м/с) [71].

Примечательно, что скорости подачи сырьевых газов должны удовлетворять соотношению  $V_{\text{топлива}}/V_{\text{окислителя}}=0,25-0,6$ . Верхняя кромка сопла изготовлена из керамики ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  или  $\text{SiC}$ ) или благородных металлов и их сплавов (Pt, Pt/Rh или Pt/Ir), вероятно, для защиты от коррозии или в качестве катализатора инициации процесса РОХ и, в том числе, для подавления

процесса сажеобразования на выходе из сопла, где смесь еще не полностью перемешана и не наступило термодинамическое равновесие в процессе конверсии УС. Следует отметить, что данное сопло может функционировать в широком интервале температур (от 1000 до 1800°C) и давлений (от 1 до 120 абс. бар).

Другим примером промышленной реализации процесса РОХ может служить опыт компании Chevron Техасо, которая специализировалась на переработке не только газообразных и жидких углеводородов, но и на переработке угля путем газификации. Непрерывный процесс РОХ организован таким образом, что УС можно смешивать (или насыщать) водой, диоксидом углерода или азотом, а в качестве окислителя использовать газовые смеси от чистого кислорода до воздуха, осуществляя таким образом - регулировку состава конечного синтез-газа. Принципиальная схема процесса РОХ Chevron Техасо с основными потоками представлена на рис. 1.6.

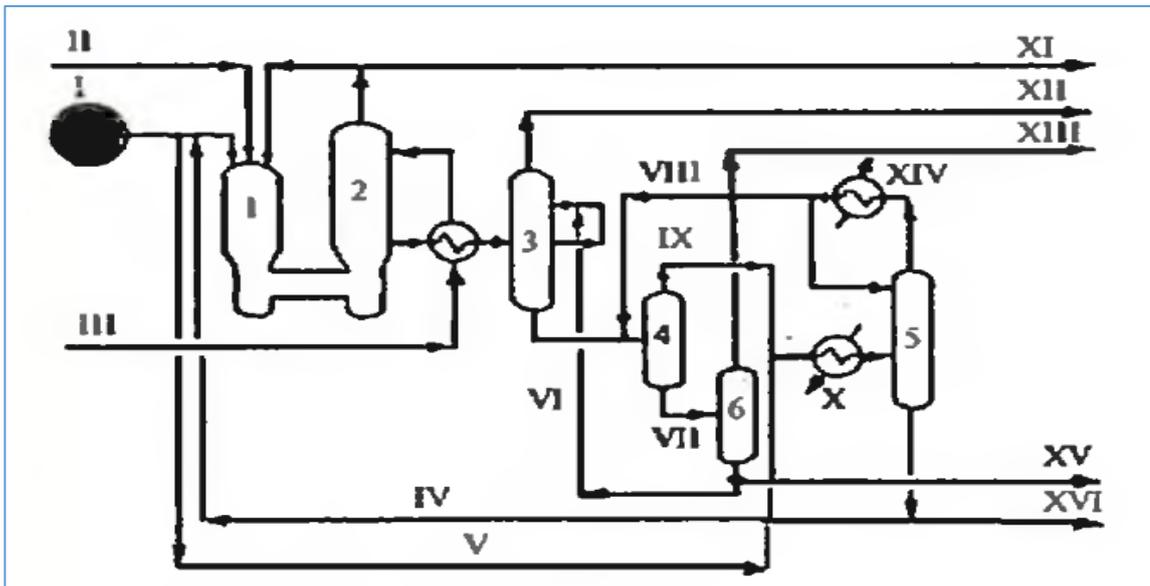


Рисунок 1.6. Схема процесса РОХ Chevron Техасо: I- УС; II – окислитель; III – подпиточная котловая вода; IV – циркуляция смеси продуктов с сажей; V – экстрагент; VI – рециркуляция воды; VII – вода с сажей; VIII – орошение бензином; IX – смесь бензина и сажи; X – пар; XI – пар высокого давления; XII – очищенный от сажи синтез-газ; XIII – отходящий газ на очистку; XV – отходящая вода на очистку; XVI – котловое топливо. 1 – реактор РОХ; 2 – котел-утилизатор; 3 – скруббер; 4 – колонна экстракции сажи; 5 – отпарная колонна; 6 – колонна отдувки технологической воды [72].

Теплота полученного синтез-газа в такой схеме идет на производство пара высокого давления до 140 бар. Сажа отфильтровывается и отстаивается, ее можно извлекать из процесса. Данных о морфологии сажи компания не представила. Температура в реакторе обычно варьируется от 1095- до 1540 °С, а условия эксплуатации позволяют работать при давлениях от атмосферного до 140 бар. Предварительный прогрев сырьевых газов также варьируется от 150 до 870°С.

Отдельного внимания заслуживает процесс НР РОХ, который реализован компанией Lurgi, на базе полупромышленного завода для тестирования различных технологических и инженерных решений, в Фрайберге, Германия. Такая установка может работать как в режиме РОХ, так и в АTR. Производительность полупромышленного завода по синтез-газу составляет до 1500 н.м<sup>3</sup>/ч. Схема реализации процесса довольно типичная, однако, обустройство реактора было модернизировано таким образом, что появился контроль внутреннего состояния реактора даже при ведении процесса при высоких давлении и температуре, с помощью системы Optisos [34]. На рис. 1.7 показана схема реактора и геометрия сопла, система Optisos располагается в правой верхней части реактора, под углом 45° к центральной оси симметрии.

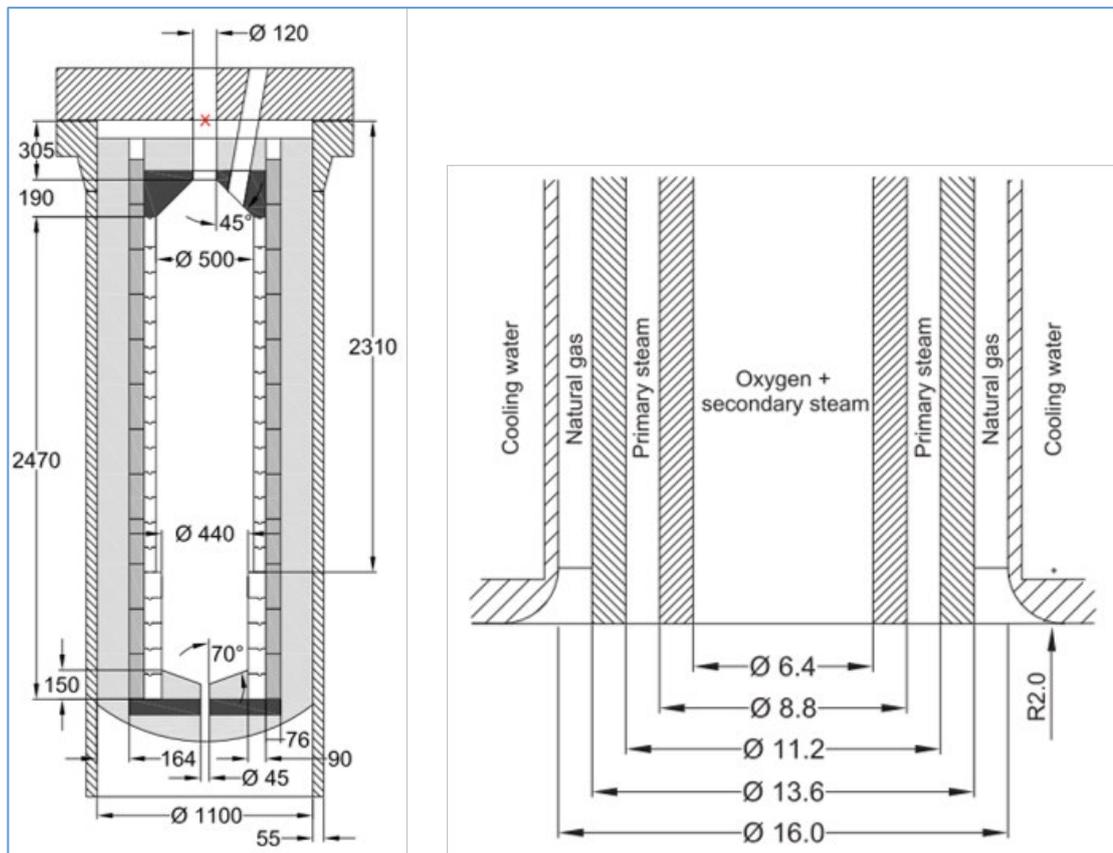


Рисунок 1.7. Геометрия реактора (слева) и сопла HP POX компании Lurgi, модернизированного для стандартизации CFD моделей (справа) [34].

Реактор состоит из пустотелого аппарата, изготовленного из Cr-Mo стали, камеры горения, собранной из огнеупорного керамического кирпича, а пустое пространство между кирпичом и стальной стенкой заполнено футеровкой из огнеупорной набивочной смеси ( $0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3$ ,  $0,3 \text{ SiO}_2$ ,  $0,08 \text{ CaO}$ ). Геометрия сопла представлена схематически, технологические подробности касательно охлаждения и подачи сырьевых газов, являются конфиденциальными. Система Optisos необходима для контроля характеристики пламени и оптимизации процесса, т.к. пламя напрямую отражает стабильность работы процесса POX. Оптическая система перемещается внутри работающего реактора, в штуцере горелки предварительного нагрева, при помощи мощной гидравлики.

Существует большое количество работ на лабораторной стадии развития с использованием реакторов проточного типа, как с внешним подводом тепла [45,47,48], так и без него [59]. В этих работах в качестве реактора для

проведения высокотемпературных экспериментов использовались керамические трубы из  $Al_2O_3$  или SiC. Выбор материалов для камер горения обосновывается их огнеупорными свойствами и инертностью. Для того, чтобы проводить хроматографические исследования полученных газовых продуктов, использовались фильтры и задерживающие системы, например, кварцевая вата. Необходимость в фильтрации остро стоит в таких процессах в силу образования мелкодисперсной сажи.

Отдельно стоит отметить реализацию процесса РОХ через, так называемое, беспламенное горение или другими словами, фильтрационное горение [28,53,81,73–80]. Реакция в таких условиях протекает в слое инертной засыпки, за счет этого повышается рекуперация тепла вследствие излучения и нагрева поверхности засыпки. Благодаря этому можно проводить процесс РОХ при более низких соотношениях окислителя к сырью. Такая концепция впервые была предложена в 1982 году в работе [73]. Процесс РОХ в рамках фильтрационного горения обычно реализуют в реакторах со стационарной [53,74–76,78–81] и переходной [28,77] зоной горения.

#### **1.1.4 Образование сажевых депозитов в ходе процесса парциального окисления природного газа**

Одной из главных проблем некаталитического процесса РОХ является образование углеродных частиц, иначе говоря, сажи. Eastman в своей работе от 1956 года [23] отмечал, что образование углерода напрямую зависит от количества кислорода в сырьевой смеси, - с увеличением этой величины, количество образующейся сажи уменьшается. Действительно, образование сажи в процессах горения обычно протекает при мольных соотношениях  $C/O < 1$ . В зависимости от типа топлива, данные значения могут колебаться, но не превышать 1.

Упрощенная схема процесса сажеобразования при гомогенном горении предварительно смешанно газовой смеси представлена на рис. 1.8.

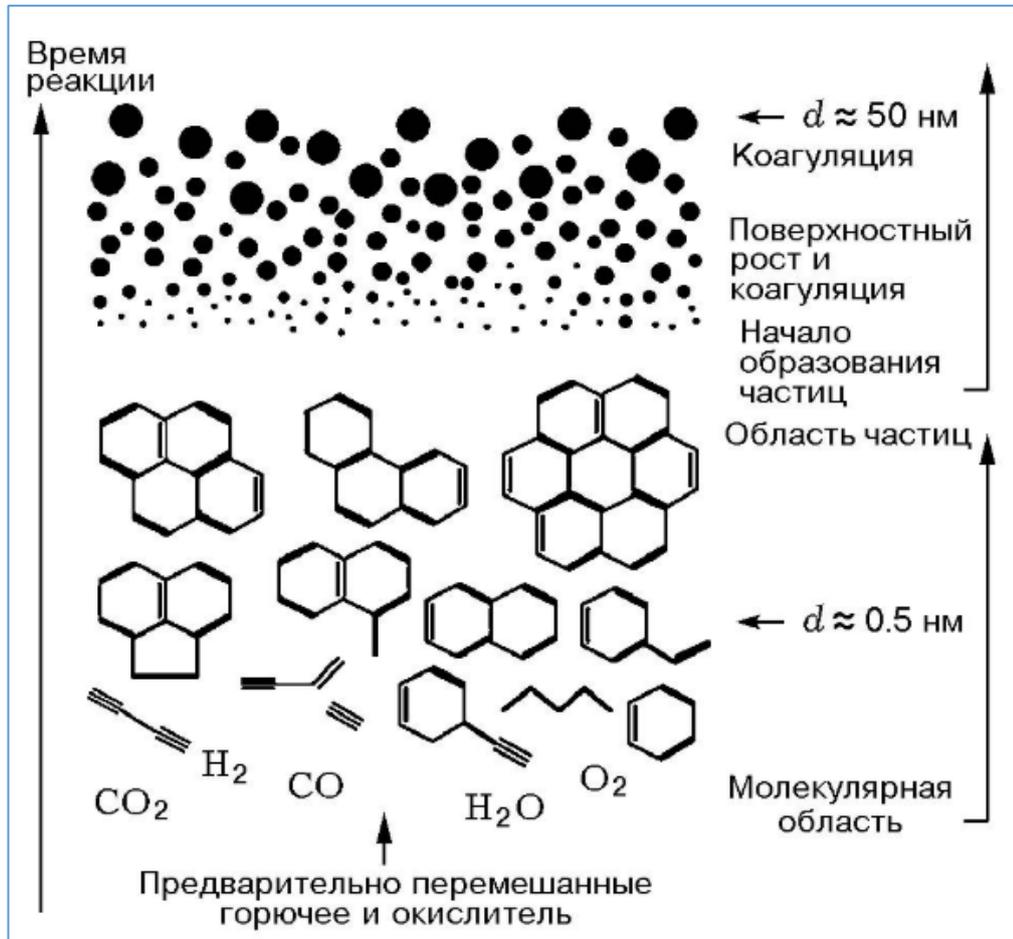


Рисунок 1.8. Схема процесса сажеобразования в гомогенных системах, с предварительным смешением [82].

Существует несколько концептуальных механизмов образования сажи, однако, наиболее рабочей принято считать модель, где ПАУ являются ключевыми прекурсорами сажеобразования. При этом, образование первого бензольного кольца может протекать как через радикальную реакцию аллила и пропаргила, так и через присоединение ацетилена к радикалу  $n\text{-C}_4\text{H}_3$ , который образуется из винилацетата после отщепления водорода [83–86].

Также можно отметить работы [83,84,87,88], в которых предложена модель образования первичных частиц сажи в результате конденсации «полиинового пара», где рост полииновой молекулы протекает быстрее чем образование ПАУ, и идет всего в одну стадию по реакции (1.11):



Полиины обладают высокой химической активностью в реакции полимеризации, что и являлось основным аргументом в пользу этой теории [88].

Механизм образования сажи через ПАУ, в котором идет последовательный рост циклов за счет реакции ПАУ с участием ацетилена, с отщеплением H и присоединением  $C_2H_2$  (см. рис. 1.9). Данный механизм в литературе получил устоявшееся название НАСА (H-Abstraction/ $C_2H_2$ -Addition – отщепление H/присоединение  $C_2H_2$ ) [32,89].

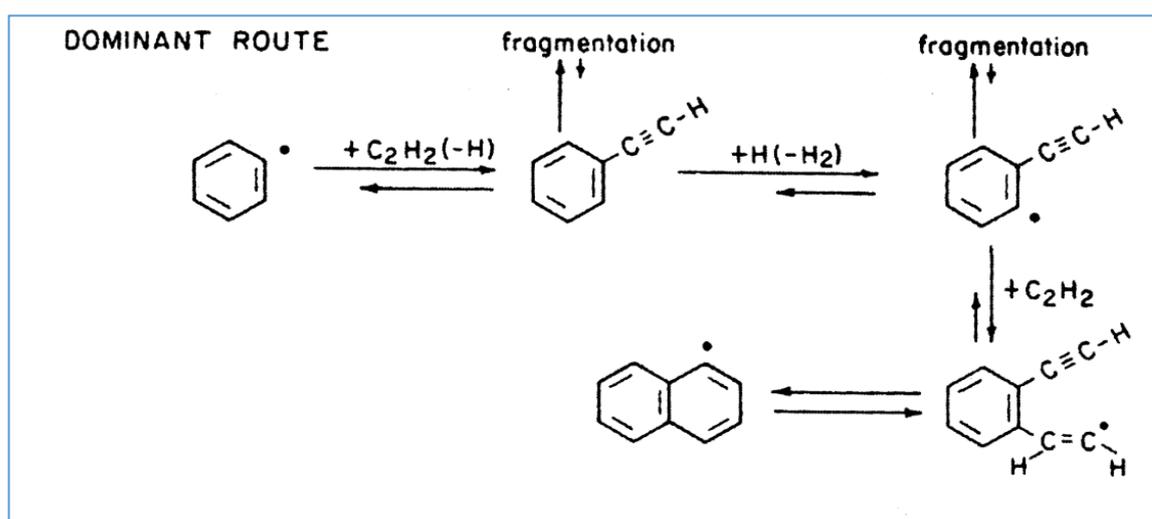


Рисунок 1.9. Принципиальные реакции для формирования соединений состоящих из двух ароматических колец по механизму НАСА [84].

Подтверждением этого механизма служат результаты численного моделирования кинетики роста ароматических соединений и термодинамические ограничения [56,90–93]. В целом, схема образования сажи может быть охарактеризована следующим образом:

- 1) *Образование прекурсоров сажи.* В результате реакции дегидрирования образуется ацетилен, который является прекурсором для образования и роста ПАУ.
- 2) *Зародышеобразование первых частиц сажи.* При образовании достаточно больших ПАУ, они начинают взаимодействовать с друг другом. Происходит зародышеобразование первичных частиц сажи. При этом индивидуальные ПАУ продолжают расти.

- 3) *Развитие поверхности частиц.* Масса углерода начинает нарастать, конкурируя с процессами окисления.
- 4) *Коагуляция и агломерация.* Первичные частички сажи коагулируют, одновременно присоединяя к себе молекулы из газовой фазы для развития поверхности. В результате столкновения частицы коалесцируют и затем агломерируют во фрактальные кластеры.
- 5) *Окисление.* На данной стадии, образованные агломераты сажи могут быть окислены различными молекулами и радикалами из газовой фазы или водой.

Подход к пониманию различных моделей и механизмов образования сажи в процессах горения сводится к определению путей образования ацетилена, первого ароматического кольца, затем ПАУ и их дальнейшей эволюции до сажи, путем реакций, уже протекающих на поверхности первых сажевых частиц. Для того, чтобы понять причину образования сажи, была исследована ее морфология. Оказалось, что существуют условия, при которых в богатом топливом пламени могут образовываться фуллерены. Обычно они извлекаются из сажи путем экстракции органическими растворителями.

Механизм образования фуллеренов, который вписывается в модель роста сажевых частиц НАСА [94–97], был предложен в работе [98]. Авторы отмечают важность бимолекулярной реакции между двумя ПАУ, сопровождаемой отщеплением водорода. Такой механизм был назван «застежка-молния». Схема образования сферической частицы представлена на рис. 1.10.

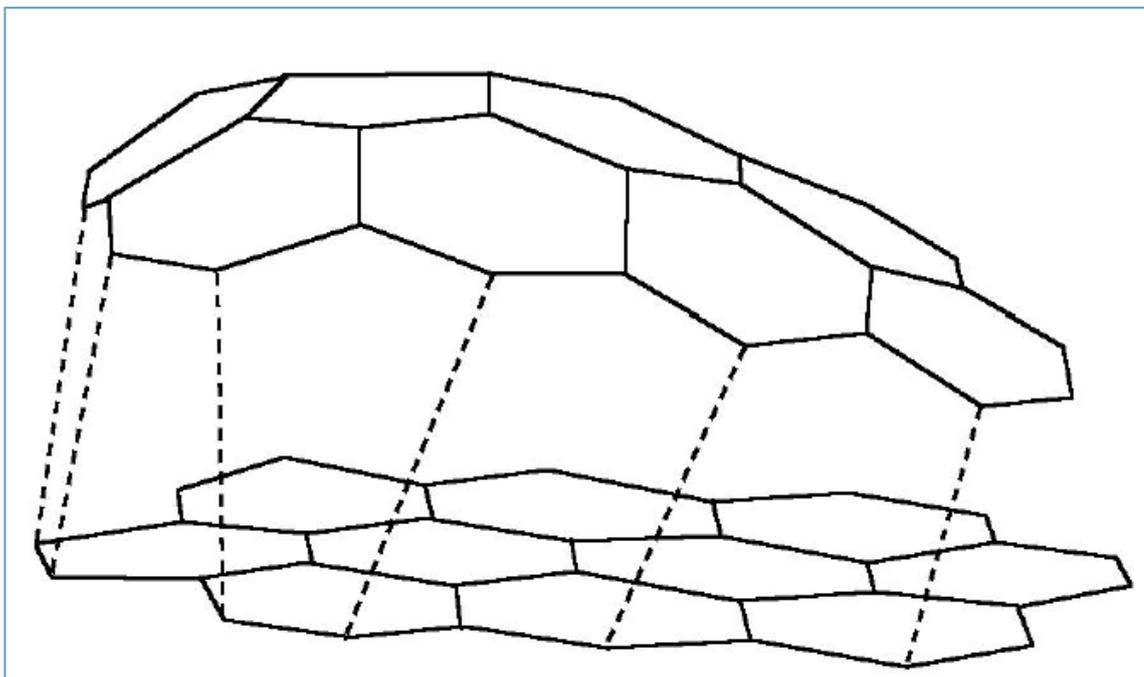


Рисунок 1.10. Модель образования пяти- или шести-членных колец через соединение двух ПАУ по механизму «застежка-молния» [98].

Большой интерес представляет тот факт, что образование сажи протекает через формирование сферических кластеров [94,99–101], которые обладают свойствами, отличающимися от свойств частиц газовой аморфной сажи. В ряде работ отмечено, что фуллерены и фуллерено-подобные сферические частицы диаметром от 10 до 50 нм являются промежуточными звеньями в цепочке образования сажи [94,97,100]. В условиях высоких температур процесса РОХ и наличия водородной среды возможно протекание реакций дегидрирования, а в условиях горения богатых смесей образуется большое количество ПАУ. Поэтому сферические частицы могут принимать новые пятиугольные кольца по мере их роста. При этом, возможность образования четных  $C_n$  сфероидов достаточно низка, в силу того что сеть, состоящая из ароматических колец, не сможет полностью замкнуться, в среде, где достаточно водорода. Поэтому часть свободных связей в незаконченных сферических кластерах нейтрализована путем присоединения водорода.

В 1992 Ugarte [10] обнаружил, что газовая сажа под интенсивным электронным облучением переходит в хорошо структурированную сферическую, напоминающую луковицу, углеродную структуру,

предсказанную Iijima еще в 1980 [102]. Формирование данной структуры, вполне укладывается в рамки механизмов спирального роста углеродных слоев [100] и роста квази-сферических структур через образование кораннуленового каркаса и его дальнейшего эпитаксиального роста до эмбриона, предложенного Kroto и McKay [103]. Очевидно, что формирование УЛС может протекать не только в конденсированном состоянии на поверхности, но и в газовой фазе при определенных условиях, например, при тех, что возникают в ходе процесса РОХ.

## **1.2 Способы получения углерода с луковичной структурой и его свойства**

В литературе нет абсолютно устоявшихся характеристик УЛС, однако, есть набор общих особенностей, по которым его определяют. Такие частицы могут иметь как сферическую, так и полиэдральную структуру, их диаметр варьируется от 4 до 100 нм и более, в зависимости от условий синтеза. Основной отличительной особенностью УЛС является наличие фуллереноподобных графеновых оболочек, упакованных по принципу «матрешки». В ряде случаев, УЛС может иметь объемно центрированную полость, в следствие уплотнения упаковки слоев [10,102,104–108]. Основными способами получения УЛС являются электродуговые методы [10,104,116,117,105,109–115], термический отжиг наноалмазов [101,107,126–130,118–125], пиролиз различного УС [131–135], каталитическое осаждение из газовой фазы [136–140], сольвотермический метод [141,142], синтез в пламени [130,143–148]. В зависимости от способа получения УЛС их структура и свойства меняются.

### **1.2.1 Метод получения углерода с луковичной структурой дуговым разрядом**

В ранних работах по получению фуллеренов в дуговом разряде, Ugarte изучал поверхность графитовых электродов, где и было обнаружено большое количество концентрического полиэдрального УЛС. Как оказалось,

избавление от свободных связей путем изгиба графеновых плоскостей, в условиях электро-дугового разряда оказывается благоприятным путем формирования таких частиц [105]. Температурный градиент при дуговом заряде, позволяет создавать условия для синтеза графитированных наночастиц, обычно полиэдрального типа с довольно большими, от 3 до 10 нм в диаметре, объемно центрированными полостями. Переход от полиэдральной структуры в квази-сферическую наблюдался при интенсивном электронном облучении таких частиц [10]. Схема механизма образования, при помощи которого получают квази-сферический УЛС представлена на рис. 1.11.

Согласно теории, предложенной Ugarte, зарождение графеновых слоев протекает от поверхности к центру (рис. 1.11 a-d). В частности, данную теорию подтвердил эксперимент, в котором наблюдался рост квази-сферических частиц, находившихся под интенсивным электронным пучком (ток  $\sim 150$  А/см<sup>2</sup>) [114]. Затем (рис. 1.11 e-h) наблюдается нестабильность внутренней полости при бомбардировании электронами, и результатом графитизации, вероятно, является структура, напоминающая фуллерен C<sub>60</sub>.

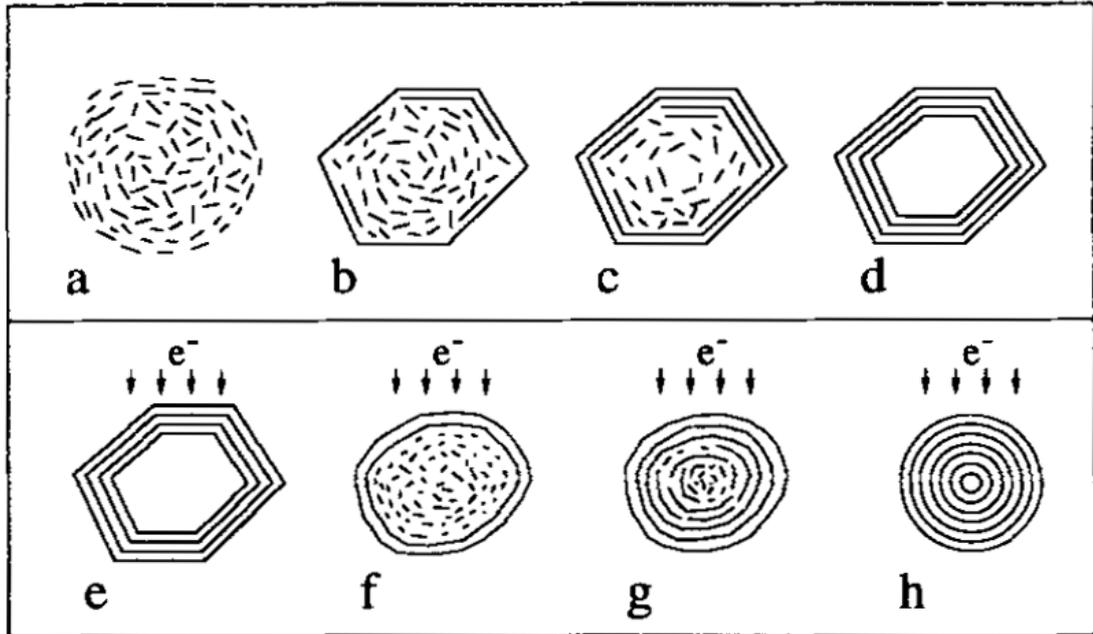


Рисунок 1.11. Схема процесса роста графитированного УЛС: (a)-(d) идет формирование полиэдральной частицы в электрической дуге; (d)-(h) идет трансформация полиэдральной частицы в квази-сферический УЛС под воздействием высокоэнергетического электронного облучения 300 KeV. В случае (f) происходит разрушение частицы, и объемная центральная полость заполняется. В обеих схемах, формирование графеновых слоев протекает от поверхности к центру частицы [104].

Образование внутренней объемной полости может быть связано с тем, что плотность изначальной углеродной частицы ниже, чем у графита. В таком случае для формирования компактной упаковки слоев, необходимо наличие начальной углеродной фазы с плотностью, сопоставимой с плотностью графита ( $2,25 \text{ г/см}^2$ ).

В работе [109] авторами были синтезированы и охарактеризованы два типа углеродных квази-сферических структур, которые разделены на УЛС регулярного и дефектного типа. Они были получены методом дугового разряда с использованием гексана ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) и этанола ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), в качестве источника углерода. Эксперименты проводили в условиях вакуума (10 Па). В данной работе сделан вывод о том, что формирование бездефектного УЛС методом дугового разряда протекает с использованием сырьевых материалов, не содержащих кислород. Высокий уровень вакуума также способствовал

образованию УЛС регулярного строения. Средний размер частиц УЛС, полученного в ходе экспериментов, под данным ПЭМ, составлял от 40 до 50 нм. Исследования, проведенные методом комбинационного рассеяния света (КРС), полученных дефективного и регулярного УЛС, показали следующие значения  $D$  ( $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$ ) и  $G$  ( $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) пиков, с соотношения интенсивностей  $I_D/I_G$  1,343 и 0,984 соответственно. Чем меньше значение  $I_D/I_G$ , тем большая степень структурирования графеновых плоскостей будет наблюдаться в УЛС [115].

Другим примером использования дугового разряда, может служить работа [116], в которой, УЛС были получены в водной среде, после чего были собраны на поверхности за счет их гидрофобности. Схема электродуговой установки представлена на рис. 1.12.

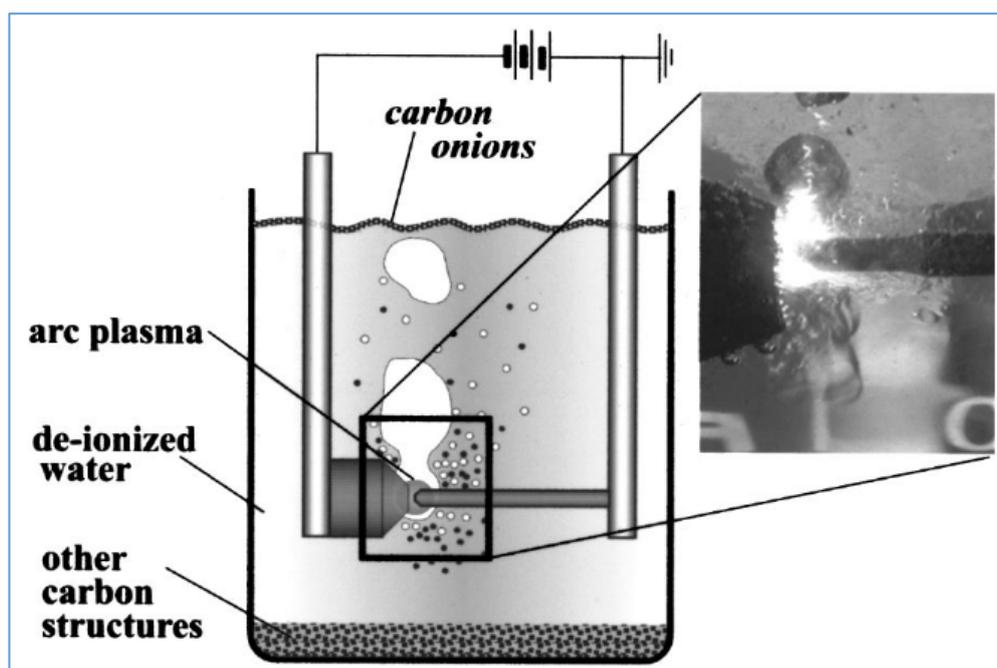


Рисунок 1.12. Общая схема установки по получению УЛС электродуговым методом.

Диаметр полученного УЛС варьировался от 4 до 36 нм. Что характерно, в порошке, собранном с поверхности воды, был обнаружен не только УЛС, но и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Авторы также отмечают большую расчетную удельную площадь поверхности (УПП), полученную по

методу БЭТ величиной 984,3 м<sup>2</sup>/г. Вероятно относить ее только к УЛС нельзя, поскольку в образце также присутствуют МУНТ.

Получением УЛС электродуговым методом и его последующей очисткой от других углеродных компонентов занималась группа авторов в работе [117]. Эксперимент проводили в токе азота, при этом была организована подвижность анода, для обеспечения контакта и оптимального расстояния между анодом и катодом в ходе экспериментов. Как и в других экспериментах, наблюдали примеси аморфного углерода и МУНТ, поэтому в работе была предложена схема очистки УЛС от примесей. Для очистки от аморфного углерода в первую очередь проводился отжиг в токе воздуха при 450°С в течение 2-4 ч. Для удаления МУНТ использовали их способность адсорбировать полиоксометаллаты на своей поверхности, с дальнейшей функционализацией. Поэтому использовали фосфорвольфрамовую кислоту, удаление которой из смеси проводили с помощью перемешивания в течение 36 ч в 10-15 % растворе фторводородной кислоты. После всех этапов очистки, выход чистого УЛС составлял 26-30 масс. %. Соотношение пиков интенсивностей  $I_D/I_G$  в них составляло примерно 0,25, что говорит о хорошей структурированности графеновых плоскостей. Термическая стабильность (ТС) полученных УЛС сохранялась до 662°С, согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере сухого воздуха. Похожий УЛС был получен в работе [111], где средний диаметр частиц составлял 20±8 нм, однако УПП была меньше и составляла 170±3 м<sup>2</sup>/г. Очистку от примесей графита и МУНТ в проводили с помощью экстракции в растворе толуола.

Использование никеля в качестве катализатора роста УЛС было продемонстрировано в работах [110,113]. УЛС с размерами от 10 до 80 нм и соотношением пиков интенсивностей  $I_D/I_G = 1,15$  был получен в работе [113]. Размер ядра никеля составлял от 3 до 50 нм, при этом толщина графитовой упаковки была от 3 до 15 нм. В другой работе [110], при похожих условиях был получен УЛС со средним диаметром частиц 25 нм, а соотношение пиков интенсивностей  $I_D/I_G$  было ниже 0,39. Возможно, это связано с тем, что авторы

очищали полученный УЛС последовательно нагревая на воздухе до 400°C в течение 2 ч, затем замачивая в соляной кислоте в течение 8 ч для растворения металлического катализатора. Далее кислоту декантировали, промывали водой до достижения нейтрального значения рН, после чего диспергировали в ультразвуковой ванне и фильтровали.

### **1.2.2 Метод получения углерода с луковичной структурой каталитическим осаждением из газовой фазы**

Первый опыт получения УЛС методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на поверхности катализатора описан в работе [140]. Интересно, что в ходе синтеза катализатор не был инкапсулирован внутри УЛС, как этого ожидали авторы. В качестве каталитической системы использовали Co-SiO<sub>2</sub>, на поверхности которого и происходило осаждение УЛС из смеси (метана и водорода в соотношении H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 20/1) при температуре 300°C и давлении 0,0013 бара (1 Тор). Благодаря высокочастотной плазме при напряжении 35-50 В был получен чистый УЛС со средним диаметром частиц около 50 нм. Достоинством этого метода можно назвать моодисперсность полученных углеродных частиц, однако выход УЛС низкий.

Другой катализатор, композит NiO/Al, для синтеза УЛС использовали в работах [138,139]. Путем разложения метана на поверхности данного катализатора при температуре 600°C, авторы получили УЛС с размерами от 5 до 50 нм, графической и поликристаллической структуры. При этом Ni был инкапсулирован внутри УЛС, а в некоторых случаях наблюдали УЛС, обладающий объемно центрированными полостями. Авторы изучили механизм роста УЛС с использованием NiO/Al катализатора, - по их мнению, рост УЛС протекал через сегрегацию углерода на поверхности Ni, уже после начиналась графитизация углеродных кластеров, в итоге получались инкапсулированные Ni частицы с графеновыми слоями. Затем частица катализатора выдавливалась из капсулы за счет накапливающегося

внутреннего стресса (давления), создаваемого графеновыми слоями. На последнем этапе эти слои закрывались, что способствовало образованию УЛС с объемными центральными полостями.

Похожий УЛС, обладающий объемно центрированными полостями, был получен на катализаторе Co/MgO (содержание кобальта 5 масс. %) при температуре 700°C в протоке этилена и аргона (соотношение потоков 1:4) [137]. Полученный УЛС обладал полиэдральной структурой с типичным размером частиц от 10 до 50 нм [136,138,139]. Соотношение пиков интенсивностей, полученных при комнатной температуре, согласно данным из спектров КРС  $I_D/I_G$  составляло 0,98. Качество УЛС было разным, отмечались участки из хорошо структурированного графита, так и графита с разупорядоченной кристаллической решеткой.

### **1.2.3 Метод получения углерода с луковичной структурой термическим отжигом наноалмаза**

Наиболее успешным и хорошо масштабируемым методом получения УЛС является термический отжиг порошка наноалмазов, полученных детонационным способом, разработанный Кузнецовым [101,121,126]. Основными преимуществами такого метода являются высокая чистота, маленький размер частиц (5-10 нм) и хорошая гомогенность полученного УЛС с сравнительно низкой стоимостью прекурсора [107], хотя стоимость грамма очищенного порошка наноалмазов варьируется от 2 до 100\$ и выше за грамм, неопределенность в цене определяется разбросом требований к чистоте и свойствам. Условия синтеза УЛС в зависимости от прекурсора наноалмаза могут меняться в зависимости от температуры, скорости нагрева, времени реакции и среды (вакуум [101,121,126], Ar [128], N<sub>2</sub> [127], H<sub>2</sub> [129]). В качестве особенности данного метода можно отметить тот факт, что размер полученного УЛС соответствует размеру, использованного для его синтеза прекурсора наноалмаза. Переход наноалмаз-УЛС — это череда пошаговых превращений, схематически показанных на рис. 1.13.

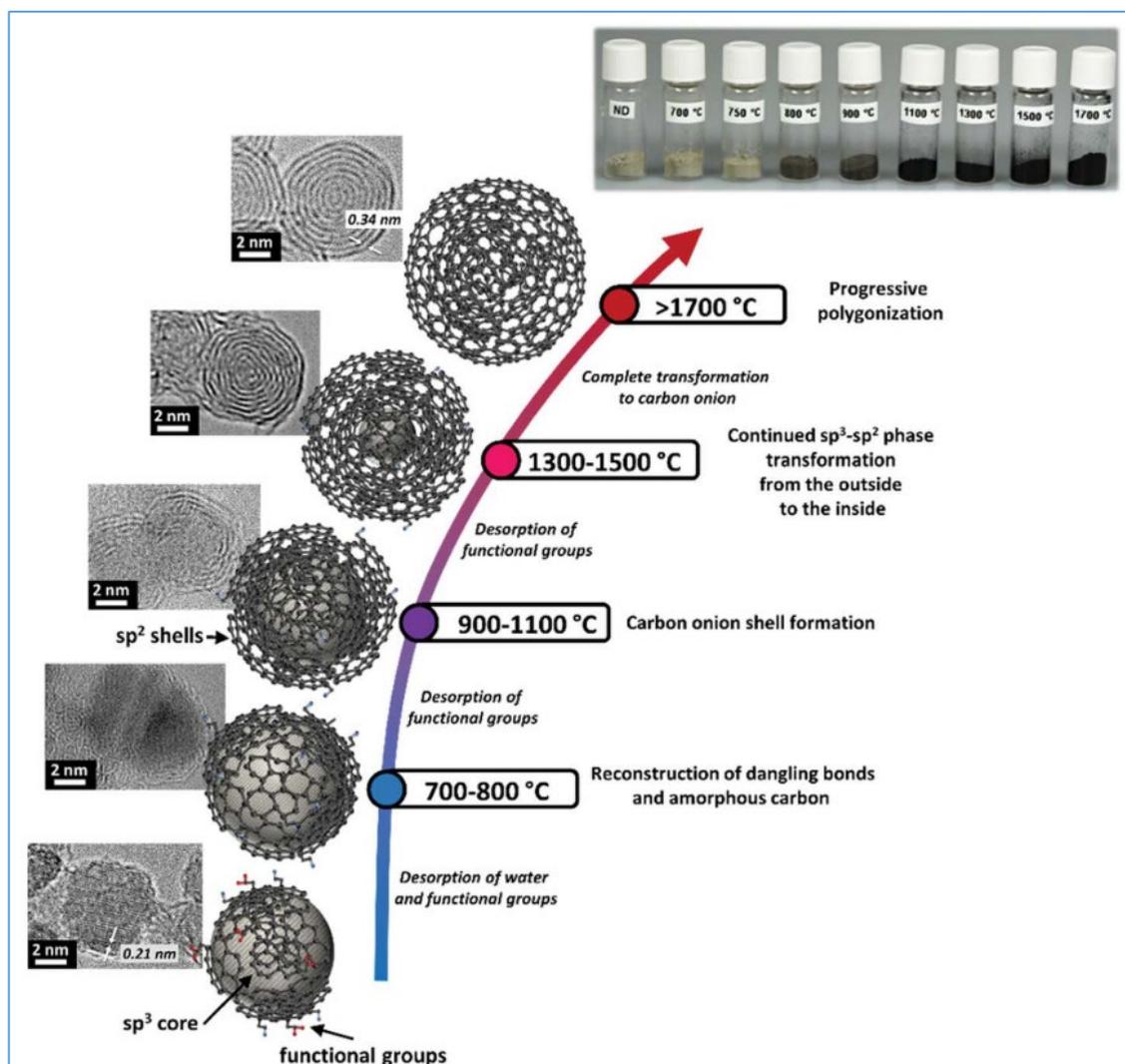


Рисунок 1.13. Схема перехода из наноалмаза в УЛС методом термического отжига [107].

Процесс начинается с десорбции воды и кислородсодержащих функциональных групп с поверхности, посредством нагрева до температуры около  $200^{\circ}\text{C}$  [121]. При нагреве до  $700\text{-}800^{\circ}\text{C}$  продолжается десорбция функциональных групп при этом выделяются  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , в интервале до  $1100^{\circ}\text{C}$  образовавшиеся, как результат отрыва функциональных групп, свободные связи, образуют  $\pi$ -связи и начинается процесс образования связей  $\text{C}=\text{C}$ , в  $\text{sp}^2$ -гибризованном состоянии углерода, от поверхности к центру. При температурах от  $1100$  до  $1300^{\circ}\text{C}$  идет графитизация дефектных графеновых слоев. При температурах от  $1300$  до  $1700^{\circ}\text{C}$  наблюдается окончательный переход связей углерода с гибридизацией  $\text{sp}^3$  в  $\text{sp}^2$ . При температурах от  $1800$  до  $2000^{\circ}\text{C}$  образуется высоко упорядоченный УЛС [101,119,121,126].

УЛС с диаметром от 5 до 6 нм был получен Кузнецовым и коллегами в работе [126]. Количество слоев графена составляло от 5 до 6, с межслоевым расстоянием  $d_{002}=0,35$  нм, близким по значению к межслоевому расстоянию монокристаллического графита. Характеристика УЛС методом спектроскопии КРС была проведена в работе [101]. Отмечено, что значение частоты  $1572\text{ см}^{-1}$  характерно для УЛС, состоящего из 6-7 графеновых оболочек. Важность второго порядка спектра при частоте  $2712\text{ см}^{-1}$  также была отмечена, как величина, характеризующая степень совершенства кристаллической решетки в квази-сферической частице. Доказательство теории, что, изменяя размер наноалмаза как прекурсора для синтеза УЛС можно регулировать размер конечной квази-сферической частицы, проведено в работе [119].

#### **1.2.4 Метод получения углерода с луковичной структурой путем пиролиза или термолиза углеводородного сырья**

В процессе термолиза происходит процесс разложения исходных компонентов при нагреве. Например, раствор азиды натрия ( $\text{NaN}_3$ ) и гексахлорбензола ( $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ) использовали в качестве реагентов для синтеза УЛС, в работе [133]. Раствор исходных компонентов переливался в графитовый цилиндр, который затем помещали в калориметрическую бомбу, где реакция термолиза инициировалась омическим нагревом углеродного волокна. Таким образом без использования катализатора получали УЛС с размерами частиц от 30 до 100 нм, а также аморфный углерод. При этом образующийся в ходе реакции  $\text{NaCl}$  и не прореагировавший  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ , вместе с примесями удалялись последующими простыми стадиями очистки. Полученный при таком синтезе УЛС, согласно данным из спектров КРС обладал низкой степенью графитизации, интенсивность D пика превышала интенсивность G пика почти в полтора раза.

Без использования катализатора, быстрым пиролизом нафталина был получен УЛС с хорошей степенью гомогенизации и размером частиц примерно 50 нм. По данным из спектров КРС соотношение интенсивностей

пиков  $I_D/I_G = 0,8$ . Авторами также были также получены данные о высокой степени гидрофобности полученного УЛС. Чистота полученных углеродных частиц подтверждена методом РФЭС [132].

УЛС также может быть получен путем пиролиза пропана на воздухе при температуре  $250^\circ\text{C}$  [135]. В таких условиях удастся синтезировать УЛС с размером частиц от 10 до 30 нм. Данных о чистоте полученного УЛС и его кристаллической структуре авторами предоставлено не было.

Синтез и характеристика УЛС, полученного из различных пластиковых отходов, была дана в работе [134]. В качестве прекурсоров для образования УЛС были использованы следующие полимеры: полипропилен, низкоплотный полиэтилен, высокоплотный полиэтилен, полиакрилат, поливинилхлорид, полистирол и полиэтилентерефталат. Пиролиз полимеров проводили в муфельной печи в стальном сосуде при температуре около  $500^\circ\text{C}$ . Продукт пиролиза собирали с внутренней стенки сосуда. В таких условиях авторы получили УЛС с средним размером частиц около 60 нм независимо от использованного сырья, при этом в случае пиролиза полистирола, поливинилхлорида и полиэтилентерефталата, выход УЛС был минимален, остальной углерод переходил в аморфную фазу. Согласно спектроскопии КРС, среднее соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  для УЛС составляет около 0,5, что говорит о низкой степени структурированности графеновых плоскостей.

В отличие от работы [132], авторами [130] был получен УЛС допированный серой, который обладал высокой гидрофильностью. С помощью пиролиза тиофена ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ) на воздухе при температуре  $800\text{-}1000^\circ\text{C}$  получали УЛС с размером частиц около 25 нм, содержание серы в них составляет 3,6 масс. %. Соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  по данным спектров КРС составляло 0,72, а УПП по методу БЭТ равнялась  $950\text{ м}^2/\text{г}$  с преобладающим диаметром мезопор 3,9 нм.

### 1.2.5 Сольвотермический метод получения углерода с луковичной структурой

В работе [142] проводили синтез УЛС сольвотермическим методом - в стационарном автоклаве, при низких температурах. В качестве источника углерода использовали хлороформ ( $\text{CHCl}_3$ ), в качестве восстановителя в автоклав добавляли металлический калий (К) в атмосфере аргона. Нагрев проводили в вакуумной печи при температуре  $80^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Полученный в результате синтеза УЛС отмывали этанолом и дистиллированной водой, а также подвергали фильтрации. Согласно изображениям, полученным с помощью ПЭМ, средний размер углеродных квази-сферических частиц составлял от 40 до 90 нм. Из спектров КРС можно сделать вывод о том, что в полученном УЛС имеется высокая степень дефектности кристаллической решетки графита, однако соотношение  $I_D/I_G$  составляет около 0,9, что, возможно, свидетельствует о недостаточно репрезентативной выборке образцов для спектров КРС. УПП, рассчитанная по методу БЭТ, составляла  $43 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Получение УЛС из предварительно подготовленного прекурсора представлено в работе [141]. Для того, чтобы синтезировать УЛС, изначально смешивали раствор лимонной кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) с этиленгликолем ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) в соотношении 4 к 1 при температуре  $75^\circ\text{C}$ , затем к раствору добавляли смесь нитратов кальция ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и алюминия ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) в соотношении 12 к 14. После этого, физически адсорбированную воду удаляли, высушивая полученный золь-гель на воздухе, при температуре  $290^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Финальным этапом получения композита УЛС с майенит электридом ( $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ ) была прокалка золь-геля, сначала при  $550^\circ\text{C}$ , и затем при  $900^\circ\text{C}$  в атмосфере азота. Средний размер полученных частиц композита составлял около 15 нм, в центральной полости УЛС расположен майенит электрид, который выполнял роль катализатора роста графеновых слоев. УПП поверхности составляло  $214 \text{ м}^2/\text{г}$ , а по данным КРС соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  составляло около 1,1. Несмотря на то, что степень

графитизации не слишком высокая, согласно данным РЭМ полученный УЛС имеет узкое распределение частиц по размеру, что является существенным для каталитических задач.

### **1.2.6 Метод получения углерода с луковичной структурой в пламени и детонационным способом**

Возможность формирования УЛС при высокой температуре обусловлена в первую очередь механизмами зарождения первого ароматического кольца или ацетилена. Поэтому, подбирая параметры ведения процессов горения, нужно создавать условия, благоприятные для термодинамики образования квази-сферической структуры углеродных слоев, в которых углерод находится в основном в  $sp^2$ -гибризованном состоянии. Преимуществом методов горения является высокая производительность, однако, в условиях преобладания радикально-цепного механизма в процессах горения, обеспечение достаточной воспроизводимости синтеза при узком распределении основных характеристик УЛС является одной из важных и трудных задач.

В работе [146] в режиме со-направленного диффузионного горения на никелевом субстрате, использованном в качестве катализатора, изучали влияние состава газовых потоков на структуру и формирование УЛС и МУНТ. Смесь этилена, метана и азота подавали из верхней горелки, смесь окислителя (смесь кислорода с азотом) подавали через нижнюю горелку. Интересно, что в условиях низкой концентрации кислорода (20%), в процессе в основном шло образование МУНТ, в то время как при тех же параметрах сырьевой смеси (5% этилен, 25% метан), но при увеличении концентрации кислорода до 50 % образовывался исключительно УЛС. Наибольший выход УЛС наблюдали при максимальных концентрациях метана (45%). Примечательно, что с увеличением количества метана от 15 до 45% средний диаметр полученного УЛС возрастал с 5 до 60 нм. При исключении этилена из сырьевой смеси, для получения УЛС оказалось необходимым увеличение концентрации метана до

55%, что логично, т.к. была уменьшена калорийность сырьевых газов. При всем этом, нельзя забывать, что метан является более устойчивой молекулой, чего его старшие гомологи, поэтому для образования радикалов и перехода углерода в  $sp^2$ -гибридизованное состояние требуется больше энергии. Соответственно требуется более высокая температура, которую авторы контролируют в эксперименте посредством увеличения концентрации кислорода.

В струйном диффузионном пламени также удается синтезировать УЛС [143]. В работе показано влияние акустических модуляций диффузионного этилен-воздушного пламени с никелевым субстратом на синтез УЛС. Благодаря акустическим колебаниям удалось получить УЛС при низкой концентрации кислорода. Наибольшего выхода достигали при возбуждающих, околорезонансных частотах, близких к естественным частотам мерцания (10 и 20 Гц) или акустически резонансным частотам (60 -70 Гц). УЛС, полученный при низких частотах, обладал большим диаметром и большей степенью графитизации (согласно спектрам КРС), чем те, что получены при более высоких частотах. При низких частотах диаметр полученных квази-сферических частиц варьировался от 20 до 25 нм, а соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G=0,95$ , при более высоких частотах от 15 до 20 нм, с соотношением интенсивностей пиков  $I_D/I_G=1,03$ . Учитывая точность измерения спектров КРС и низкую статистику, согласно данным авторов, сложно судить о том, что акустические модуляции могут влиять на структуру УЛС. Скорее всего, благодаря данным модуляциям может меняться размер частиц из-за физического воздействия на структуру пламени.

Крайне простые методы получения УЛС в пламени использованы в работах [144,145]. Постановка эксперимента в обоих случаях очень похожа. В первом, УЛС получен в саже свечного пламени, с последующей отмывкой в смеси серной и азотной кислоты при 50°C [145]. Во втором использовали топленое масло, в которое был помещен хлопковый фитиль [144], УЛС собирались на бронзовой пластинке. Размеры углеродных частиц составляли

$33 \pm 9$  и  $25 \pm 5$  нм соответственно. УЛС из свечного пламени обладает слабой степенью графитизации, согласно данным из спектров КРС соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G = 1,54$ , а в пламени из топленного масла квазисферические частицы охарактеризованы соотношением  $I_D/I_G = 0,87$ . Для УЛС полученного в пламени с использованием топленного масла, УПП по методу БЭТ составляет  $218 \text{ м}^2/\text{г}$ , а согласно спектрам РФЭС образец на 96,15 ат. % состоит из углерода с примесью кислорода, и из всего углерода около 70% находится в  $sp^2$ -гибризованном состоянии [144]. Несомненно, образцы углеродных частиц, полученные из свечной сажи, являются более аморфными и обладают меньшей термической стабильностью, чем УЛС, полученные в пламени с использованием в качестве УС топленного масла. Видимо низкая температура пламени в таком методе синтеза является недостаточной для образования высокоструктурированных углеродных частиц [145].

В ударной трубе, детонационным способом, получен УЛС с размерами от 10 до 100 нм [148]. Ударная труба была изготовлена из титанового сплава. Общая длина трубы составляла 2 м, внутренний диаметр 0,1 м. В качестве сырья для синтеза в ток смеси метана и кислорода, при помощи системы распыления, подавали бензол в жидком виде. Испытания проводили, варьируя мольные соотношения сырьевых газов  $O_2/CH_4$ , при значениях 0,5, 1 и 2. При увеличении данного соотношения возрастали скорость, давление и расчетная температура взрыва (по термодинамическому закону Хесса). При этом характерный размер получаемого УЛС уменьшался до 15,8 нм, а кристаллическая структура графеновых слоев становилась более упорядоченной. Согласно спектрам КРС соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  составляло 0,79.

Также следует отметить получение УЛС сжиганием биодизеля [147]. Суть метода заключалась в сжигании биодизеля в керамической трубе и сборе сажи, образующейся в ходе горения, на стеклянной подложке и на стенке трубы. При сжигании 1 кг биодизеля авторы получали 13-18 г УЛС с размерами частиц 30-40 нм, а согласно спектрам КРС соотношение

интенсивностей  $I_D/I_G$  составляло около 1. Интересно, что обработка полученного УЛС азотной кислотой (80°C в течение 20 ч.) и олеиламином (110°C в течение 10 ч.) повышала степень упорядоченности графеновых слоев и по данным КРС соотношение интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  составляло ~0,7 - 0,8.

Резюмируя различные методы синтеза УЛС, нельзя забывать, что прямо сравнивать их недопустимо, однако, следует рассмотреть основные параметры конечного продукта, выход этого продукта, его чистоту. Основной проблемой почти всех способов синтеза УЛС является производительность и распределение частиц по размерам. Обычно, производительность почти всех способов получения УЛС ограничивается граммами или миллиграммами, это приводит к высокой стоимости УЛС. Каталитические методы получения УЛС позволяют сузить распределение частиц по размерам за счет снижения выхода основного продукта, основные потери происходят при очистке УЛС от остатков катализатора. В свою очередь, способы получения УЛС методами горения являются крайне перспективными для увеличения производительности в силу того, что их легче масштабировать для промышленной реализации.

### **1.3 Области применения углерода с луковичной структурой**

#### **1.3.1 Применение углерода с луковичной структурой в области трибологии**

Трение приводит к рассеиванию энергии, износу рабочих поверхностей и, так или иначе, связано с потреблением порядка 23% (119 ЭДж) мировых энергетических ресурсов [149]. Поэтому уменьшение трения и показателей износа является одним из ключевых факторов энергосбережения в будущем. В настоящий момент проводится большое количество исследований, направленных на синтез как органических, так и неорганических материалов с цилиндрической или сферической морфологией. Наиболее изученным механизмом является процесс смазывания дитиокарбоматом молибдена, он используется в качестве добавки к автомобильным лубрикантам и основан на

формировании защитного слоя  $\text{MoS}_2$  внутри зоны контакта. Как известно, УЛС обладает квази-сферической концентрической структурой упаковки графеновых плоскостей, а связи между слоями стабилизированы слабыми межатомными взаимодействиями (Ван-дер-Ваальсовыми силами), которые допускают легкий сдвиг, что способствует сильному уменьшению трения [104]. Таким образом, УЛС является превосходным кандидатом на роль органической присадки, обладающей высокой стабильностью при высоких нагрузках.

В работе [150] представлены три основных пути уменьшения трения и износа, обсуждаемые в литературе для фуллереноподобных неорганических наночастиц: прокатка, где наночастица работает как подшипник между сопрягаемыми поверхностями; скольжение - наночастица действует как сепаратор, обеспечивающий низкое трение и свободную подвижность между сопрягаемыми поверхностями; отслаивание и перенос пленок (третье тело), где отслаивающиеся слои, состоящие из наночастиц осаждаются на шероховатостях сопрягаемых поверхностей, обеспечивая их свободное движение. Схематически эти процессы представлены на рис. 1.14.

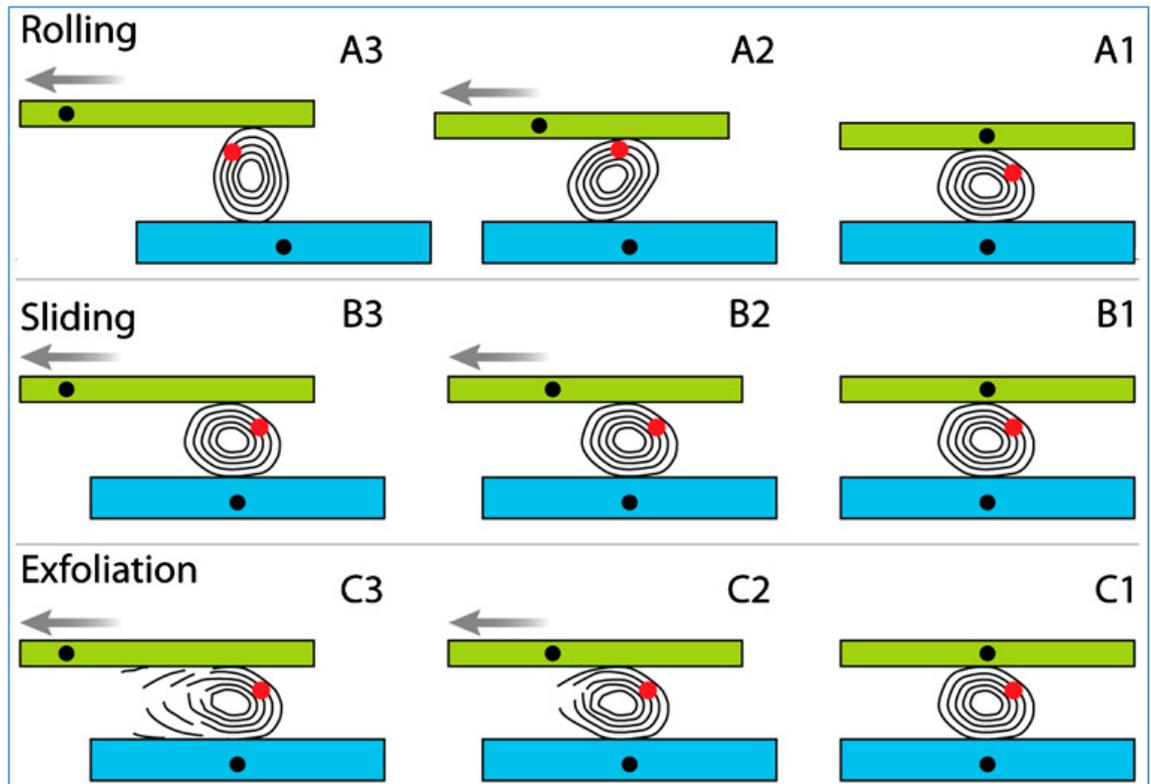


Рисунок 1.14. Три основных механизма трения многослойных неорганических наночастиц: прокатка (А), скольжение (В) и расслоение (С). Нижняя поверхность неподвижна, а верхняя движется влево. Красная метка — это точка отсчета, для оценки смещения [150].

Механизм работы УЛС в качестве лубриканта является более сложным. Например, в работах [12,151] в качестве УЛС использовали частицы с размерами менее 10 нм, полученные отжигом наноалмазов, которые добавляли в поли-альфа-олефиновое (ПАО) синтетическое базовое масло в количестве 0,1 масс.%. Авторы отмечали образование фазы магнетита ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), которая возможно была стабилизирована размерным эффектом. При этом фазы гематита, который, как известно, обладает сильным абразивным эффектом, обнаружено не было. Исследования проводились на трибометре типа «штифт-на-плоскости», в котором обе поверхности были изготовлены из стали AISI 52100. Коэффициент трения, полученный в ходе длительных тестов (10000 циклов при давлении 1,12 ГПа), был стабильным и составлял 0,08. Сравнение параметров износа поверхности при добавлении графита и УЛС в

ПАО показало, что допирование квази-сферическими частицами приводит к уменьшению показателей износа на 20-30% при идентичных давлениях в испытаниях. В условиях проведения данного исследования оказалось, что добавки более 0,1 масс. % являются неэффективными, т.к. показатель трения остается на том же уровне при увеличении добавки УЛС до 1 масс. %. Смазывающие свойства УЛС больше проявляются в смазывающем механизме качения-скольжения наночастиц, нежели чем в механизме расслоения или аморфизации.

УЛС с размером от 30 до 60 нм, полученные из свечной сажи [132], были испытаны на трибометре типа «шар-на-пластине» (MS-T3000, LHIT Co., Ltd., China), полученные результаты сопоставлены с данными, полученными на оксиде графена [152]. При использовании смеси воды с УЛС (0,06 масс. %) или оксида графена (0,06 масс. %) вместо воды, коэффициент трения уменьшился от 0,25 до 0,1. Увеличение концентрации углеродных добавок привело к различным результатам для УЛС и оксида графена. Для первой добавки наблюдали уменьшение коэффициента трения и уровня износа вплоть до 0,13 масс. %. Что касается второй добавки, то область оптимальных концентраций находилась в интервале от 0,02 до 0,06 масс. %. При дальнейшем увеличении концентрации УЛС, трибологические показатели ухудшались, что напрямую связано с различными механизмами работы углеродных наночастиц. На трибометре такого же типа CFT-I (LZKTD Co., Ltd., China) провели испытания УЛС, полученного при сжигании биодизеля [147], с размерами 30-40 нм, в качестве добавки к воде и жидкому парафину. Данный углеродный материал продемонстрировал улучшение трибологических показателей при концентрации 0,02 масс. % в воде и коэффициент трения составил примерно 0,16, а в жидком парафине 0,145 при оптимальной концентрации 0,03 масс. %. Интенсивность износа значительно уменьшилась с увеличением концентрации УЛС, в сравнении с испытаниями на только воде или жидком парафине.

Полученный в работе [148] УЛС, со средним диаметром частиц 15,8 нм, был исследован в качестве смазывающей присадки к базовому трансмиссионному маслу (SN 150) и испытан на измеряющей трение тестирующей установке MMW-1A (YTTT Co., Ltd., China). Наилучшие показатели по коэффициенту трения и интенсивности износа были достигнуты при добавлении 0,06 масс. % УЛС в масло. Коэффициент трения базового масла составлял приблизительно 0,057, а при добавлении УЛС он уменьшился до 0,033, размер пятна износа при этом сократился на 19%. Авторы считали, что растворение УЛС в масле позволяет изменить механизм смазки. Механизм скольжения скорее всего переходит в механизм прокатки, при котором УЛС работает как микро-подшипник, улучшая параметры смазывающего масла.

### **1.3.2 Применение углерода с луковичной структурой в электрохимии**

Одно из наиболее интересных физических свойств УЛС, благодаря которому он находит применение в электронике, устройствах конвертирования и хранения энергии, в Li-ионных электрохимических устройствах – это его электрическая проводимость. Наилучшие результаты в этой области показывает УЛС, полученный отжигом наноалмазов. Если использовать такой углеродный материал в качестве электрода, то в зависимости от типа связующего, плотности электрода и способа подготовки УЛС достигаются величины электропроводности от 0,5 См/см до 4 См/см [107,153]. Для УЛС характерно увеличение электрической проводимости с ростом температуры синтеза, за счет делокализации  $\pi$  электронов, что связано с графитизацией углерода. Увеличение частиц в размерах, в том числе за счет агломерирования тоже вносит свой вклад в рост электропроводности. Интересно, что УЛС, в зависимости от способа получения, обладает разной УПП по методу БЭТ от 50 до 500 м<sup>2</sup>/г и, чем выше площадь поверхности, тем меньше электрическая проводимость.

С другой стороны, высокую удельную емкость демонстрирует УЛС в составе двухслойного электрохимического конденсатора

(суперконденсатора), который является не-фарадеевским устройством хранения электрической энергии, в котором хранение заряда осуществляется на поверхности углеродного электрода [154]. УПП данного электрода по методу БЭТ достигает значений более 500 м<sup>2</sup>/г. За счет химической или физической активации в неорганических кислотах можно поднимать значения удельной емкости данного материала до 115 Ф/г [155]. При этом типичные значения удельной емкости для УЛС, синтезированного отжигом наноалмазов варьируются от 18 до 54 Ф/г в 1 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [153,156], а полученный электроискровым методом УЛС обладает более низкими значениями удельной емкости. В литературе отмечается использование УЛС в качестве добавки для увеличения удельной емкости, и рекомендации сводятся к следующему применению УЛС: создание композитов на основе УЛС/полиэлектролитов, УЛС/проводящих полимеров, УЛС/гидроксидов или оксидов переходных металлов [13].

Основным преимуществом УЛС является доступность его развитой поверхности и высокая электропроводность, что делает их привлекательными для применения в устройствах требующих быстрых скоростей заряда и разряда (200 В/с), например в аккумуляторах для гибридных и электрических автомобилей [157]. В работе [158] композит УЛС/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в качестве электролита демонстрирует превосходные характеристики суперконденсатора, с удельной емкостью 195 Ф/г и максимальной удельной энергией 19 Вт\*ч/кг при плотности тока 0,1 А/г и удельной мощностью и 45 кВт/кг при плотности тока 10 А/г.

В работах [130,144], суперконденсаторные свойства УЛС, полученного без использования серосодержащего [144] и с использованием серосодержащего сырья [130], были исследованы в симметричной двух электродной ячейке, с использованием в качестве электролита 1 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, УПП таких УЛС составляет 102 и 305 Ф/г соответственно. Интересно, что такие отличия проявляются за счет того, что во втором случае в ходе синтеза использовался тиофен, поэтому в полученном УЛС содержание серы

составляло около 3,6 ат. %, что привело к высокой поляризации поверхности и гидрофильности образца. Для УЛС, который содержит серу, были достигнуты максимальные значения удельной энергии и мощности 6,1 Вт\*ч/кг и 5,5 кВт/кг, при плотности тока 11 А/г.

В большом спектре работ по поиску электрохимического применения для УЛС отмечаются общие закономерности. Действительно, такой материал может играть роль электрода в суперконденсаторах благодаря способности сохранять физическую и химическую стабильность на высоких скоростях заряда-разряда, однако удельная энергия УЛС достаточно низкая. Для преодоления данной проблемы создаются композиты на основе оксидов металлов, проводящих полимеров и других окислительно-восстановительных смесей. Создание на поверхности УЛС функциональных групп позволяет повысить их окислительно-восстановительную активность для различных задач [117].

### **1.3.3 Функционализация углерода с луковичной структурой для каталитических приложений**

С момента открытия УЛС, химическая модификация поверхности этих частиц интенсивно изучалась. В отличие от большинства углеродных наноструктур, которые обладают высокой химической стабильностью, участки с дефектами в графеновых плоскостях на поверхности УЛС демонстрируют высокую химическую реакционную способность. Нельзя не отметить тот факт, что наличие в УЛС  $sp^3$ -гибридизованного углерода и дефектов поверхности, также играет важную роль в возможности их функционализации. Проблема растворимости УЛС в органических и неорганических растворителях заключается в агломерации частиц. Решением вопроса растворимости, как и изменения физико-химических свойств УЛС, является как их ковалентная, так и нековалентная функционализация.

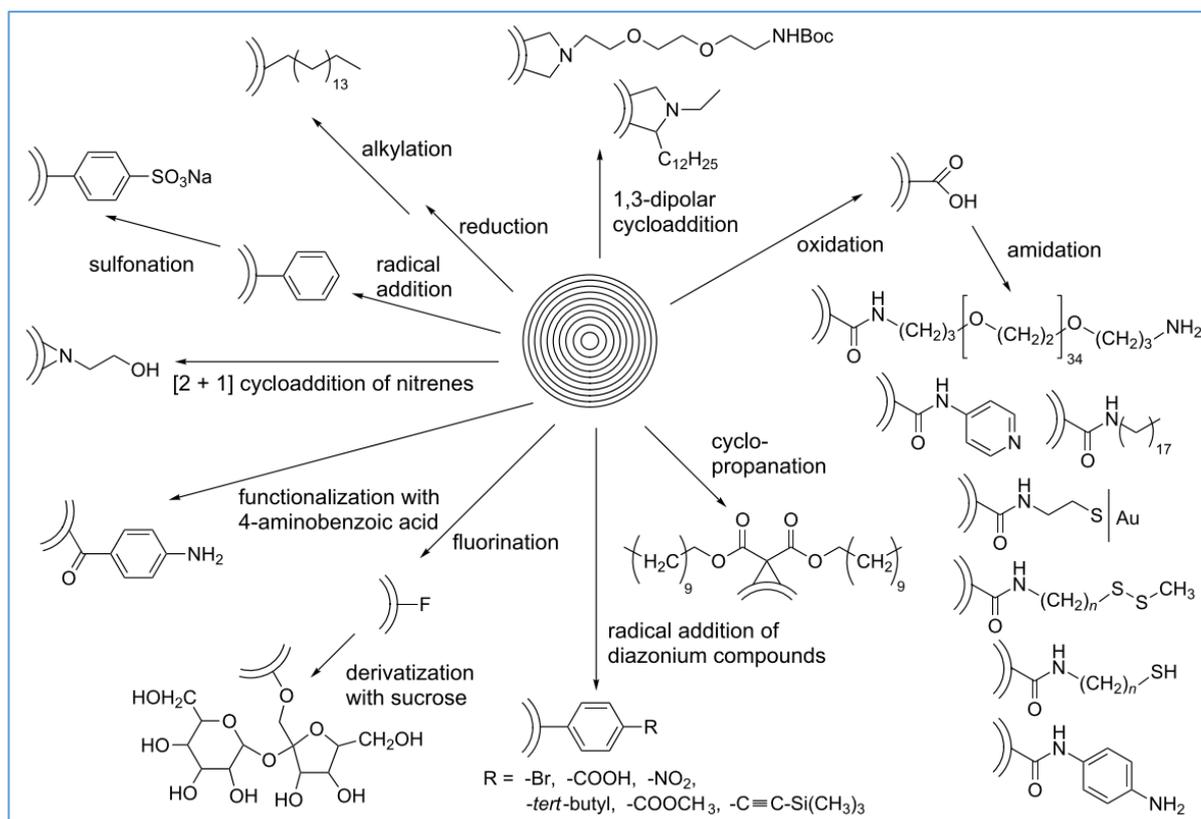


Рисунок 1.15. Способы ковалентной функционализации УЛС [159].

На рис. 1.15 представлены различные пути модификации УЛС, например, путем их окисления, 1,3-дипольного присоединения, амидирования, нуклеинового замещения, [2+1] циклоприсоединения, добавления диазония, восстановления и алкилирования, а также радикальной полимеризации.

Почти во всех случаях функционализации УЛС первой стадией является активация их поверхности с помощью химического окисления, например, в неорганических кислотах. Однако, окисление в агрессивных средах приводит к деградации структуры графеновых слоев и к потере проводящей способности УЛС. Для того чтобы сохранить структуру применяют окисление в более мягких условиях, например в разбавленной азотной кислоте [160] или используют метод озонлиза [161]. Подтверждением активации поверхности в таких случаях, авторы сводят к наличию на спектрах РФЭС пика  $C1s$  и его асимметричности, что свидетельствует о наличии проводящей формы углерода (графита). Наличие кислородсодержащих функциональных групп,

таких как спирты, кетоны, эфиры, альдегиды и карбоновые кислоты, также служит подтверждением активации поверхности УЛС.

Применение УЛС в каталитических приложениях, таких как окислительная дегидратация этилбензола в стирол, было рассмотрено в работах [162,163]. Величина конверсии этилбензола достигала 92% после двухчасового периода активации и стабильного 62% выхода стирола. Что интересно, данный результат превосходил полученный с промышленным катализатором К-Fe, а также с другими углеродными материалами. В работе [163] сравнивали каталитическое действие УЛС и наноалмаза в реакции дегидратации этилбензола в стирол, и особое внимание было уделено реакционной активности  $sp^3$  и  $sp^2$  гибризованного углерода на поверхности катализатора. Авторы пришли к выводу, что наличие кислородсодержащих функциональных групп напрямую влияет на активность катализатора.

В работе [164] УЛС был ковалентно функционализирован биомолекулами и исследован в качестве биосенсора, используя известное взаимодействие авидин-биотин. Было показано, что УЛС имеет отличную биосовместимость, как показал тест MTS(3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2H-тетразолиум). Белковые молекулы, прикрепленные к УЛС, сохраняют свою биологическую активность. Кроме того, тесты на биосовместимость показали, что окисленный УЛС не является цитотоксичным. Эти системы могут быть использованы для конструирования биосенсоров и для других биологических применений. Углеродная частица выполняла роль промежуточного связывающего слоя между биомолекулами и поверхностью сенсора, изготовленной из золота. Использование УЛС привело к увеличению чувствительности биосенсора, что было показано спектральными методами.

### 1.3.4 Применение углерода с луковичной структурой для создания функциональных композитов

Композиты, в состав которых входит УЛС, находят применение в качестве каталитических систем для электрохимического восстановления кислорода в топливных элементах [141,165], в фотокатализе [166], в устройствах, поглощающих радиоволны в широких диапазонах частот [109,113,120,167,168].

Применение УЛС в топливных элементах с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) рассмотрено в работе [165]. Был синтезирован композит Pt-Ni/УЛС, с помощью термического разложения и окисления ацетилацетонатов Ni(II) и Pt(II). Сравнение данного композита с коммерчески доступным углеродным носителем Vulcan XC-72R показало, что образец с УЛС продемонстрировал лучшую активность и стабильность. Активность катализатора, с точки зрения производительности, в 1,17 превышает таковую с Pt/Vulcan XC-72R, а также в 1,7 раза показывает более высокую активность и стабильность в экстремальных условиях, для уровня коррозии углерода. Композит УЛС с майенит электридом, исследованный в работе [141] в реакции каталитического восстановления кислорода, продемонстрировал превосходные результаты по потенциалу наступления 1,03 эВ, потенциалу полу-полосы 0,88 В и ограничению плотности тока в 5,9 мА/см<sup>2</sup>, эти показатели превышают значения для коммерчески доступного 20% Pt/C (1,02 эВ, 0,82 В, 5,2 мА/см<sup>2</sup>). Таким образом, в ТЭПОМ можно использовать более производительный и экономичный тип композитных каталитических систем на основе УЛС, отсутствует проблема дезактивации Pt.

Композит TiO<sub>2</sub>-УЛС был исследован для фотокаталитического разложения метиленовой сини [166]. Исследование показало, что композит демонстрирует превосходящую производительность в сравнении с чистым TiO<sub>2</sub> как в инфракрасном (ИК), так и в видимом диапазонах излучения. Авторы рассмотрели причины наблюдаемых явлений с точки зрения трех основных параметров: поглощения фотонов с образованием электронно-дырочных пар,

разделения и миграции/рекомбинации фотоиндуцированных электронно-дырочных пар и фотокаталитической реакции на поверхности фотокатализатора [166].

Углеродные материалы, включая УЛС, были широко исследованы для применения в поглощении радиоизлучения в широком диапазоне частот. Например, в работе [109] исследовали композиты УЛС/парафин, где использовался УЛС как регулярного, так и дефектного строения. Показано, что потери на отражение для композита, включающего УЛС регулярного строения, ниже 10 дБ в интервале частот от 2 до 18 ГГц, в то время как для композитов на основе дефектного УЛС могут превышать 10 дБ в выбранном диапазоне толщин от 1,4 до 3,4 мм. Композит 50 масс.% Ni@УЛС/парафин, был синтезирован и исследован в работе [113]. В широком интервале толщин от 1,5 до 5 мм, достигались значения потерь на отражение 10 дБ в диапазоне частот от 2 до 18 ГГц. Наибольший интервал частот покрытия от 13,5 до 18,0 ГГц продемонстрировал композит толщиной 1,5 мм. Таким образом, регулируя толщину композита, можно подбирать нужный диапазон частот для поглощения.

В работах [120,167,168] были исследованы композитные системы с УЛС в микроволновом и терагерцовом диапазоне частот. Пленочный композит УЛС-полиметилметакрилат (ПММА) показал квази-резонансное поведение в частотном диапазоне 0,3 – 0,5 ТГц [167]. При этом в широком интервале частот от 0,1 до 3 ТГц, а также в микроволновом диапазоне частот от 2 до 38 ГГц [168] такой композит имел хороший показатель потерь на отражение до 14 дБ.

Данный литературный обзор позволяет сформулировать следующие выводы. В литературе рассмотрены варианты реализации процесса РОХ с использованием различного сырья, при этом критически важные конструктивные особенности и технологические параметры как, например конфигурации сопла, не описаны.

Также в литературе отсутствует информация по ведению процесса РОХ при атмосферном или малых избыточных давлениях (до 2 атм). Следует

отметить, что вопрос образования углеродных агломератов и влияния на их синтез различных параметров процесса в литературе обсуждается недостаточно. Несмотря на то, что процесс РОХ достаточно давно изучается, конкретного метода, который позволит полностью избавиться от сажеобразования нет. В этой связи, целесообразно было бы этот вопрос исследовать для пополнения информационных пробелов в данной области.

Разные способы синтеза УЛС приводят к получению наноструктур с различными параметрами. В литературе отсутствует информация об использовании процесса РОХ для получения УЛС. Несомненно, что термодинамические условия, которые формируются при ведении данного процесса могут являться благоприятными для образования УЛС, требуется изучить возможность модификации процесса РОХ для получения УЛС и их максимального выхода. Вопрос изучения модификации процесса РОХ стоит особенно актуально, т.к. в данном методе синтеза возможно получать УЛС с большим выходом.

В связи с тем, что при разных методах синтеза УЛС, их свойства и структура отличаются, полученный в процессе РОХ УЛС необходимо исследовать на предмет его физико-химических свойств. При этом нельзя забывать, что в рамках одной методики, изменяя параметры ведения процесса, можно также менять свойства полученного УЛС, такие исследования также имеют высокую важность. Особенно это касается процесса РОХ, где помимо УЛС образуется синтез-газ, состав которого нужно поддерживать стабильным.

Количество работ, посвященных поиску прикладного применения для УЛС с каждым годом растет, однако на данный момент доступная информация крайне разрознена и не представляет из себя систематический набор данных, поэтому необходимо изучить потенциальные области применения УЛС, полученных в процессе РОХ.

Таким образом, для достижения поставленной в работе цели - разработки процесса парциального окисления ПГ кислородом для

одновременного получения синтез-газа и УЛС, а также исследования прикладных свойств УЛС, требуется решить следующие задачи:

- Разработать оригинальную испытательную установку парциального окисления ПГ кислородом для одновременного получения синтез-газа и УЛС.
- Исследовать процесс парциального окисления ПГ, определить параметры, обеспечивающие стабильность получения синтез-газа заданного состава.
- Изучить параметры парциального окисления, обеспечивающие образование УЛС и регулирующие его выход.
- Исследовать физико-химические свойства полученного УЛС.
- Изучить возможности применения УЛС в прикладных областях науки и техники.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Установка парциального окисления природного газа

#### 2.1.1 Описание сырьевых газов и продуктов установки парциального окисления природного газа

Все описанные ниже газы бесцветны и не имеют запаха. ПГ, как и технический метан могут содержать примеси серосодержащих соединений, таких, как сероводород и меркаптаны. Типичный состав отходящих из установки РОХ газов представлен в табл. 2.1.

Таблица 2.1. Типичный состав и концентрация отходящих газов в процессе парциального окисления природного газа.

Продукты		Концентрация, об. %
Название	Химическая формула	
Водород	H <sub>2</sub>	62,75
Кислород	O <sub>2</sub>	0,03
Азот	N <sub>2</sub>	0,37-0,40
Метан	CH <sub>4</sub>	2,20
Этан	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,64
Этилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,09
Оксид углерода (IV)	CO <sub>2</sub>	3,50
Оксид углерода (II)	CO	30,48

ПГ – основной источник УС в процессе РОХ. Состав ПГ, который был использован в экспериментах приведен в табл. 2.2.

Азот – основной по количеству компонент воздуха, инертный газ. В установке используется для выхода на рабочий режим парциального окисления при умеренных температурах, а также в качестве азотной метки для сведения материального баланса.

Метан – является основным компонентом ПГ. В установке используется в качестве УС для процесса РОХ.

Кислород – второй по количеству компонент воздуха, сильный окислитель. В установке используется в качестве окислителя для процесса РОХ.

Водород – основной по количеству компонент синтез-газа. В установке образуется как целевой продукт реакции РОХ (1.7).

Монооксид углерода – второй по количеству компонент синтез-газа. В установке образуется в качестве целевого продукта процесса РОХ.

Диоксид углерода – третий по количеству компонент синтез-газа. В установке образуется в качестве побочного продукта процесса РОХ.

Вода – в установке образуется как побочный продукт процесса РОХ.

УЛС – в установке синтезируется как побочный продукт процесса РОХ.

Таблица 2.2. Состав природного газа, который использовался в качестве углеводородного сырья в процессе парциального окисления.

<b>Наименование компонента</b>	<b>об. %</b>
Кислород	0,059
Азот	1,124
Метан	94,749
Диоксид углерода	0,162
Этан	2,743
Пропан	0,949
Изо - бутан	0,094
Норм - бутан	0,093
Изо - пентан	0,017
Норм. -пентан	0,011

### **2.1.2 Описание установки парциального окисления природного газа**

Установка некаталитического высокотемпературного парциального окисления ПГ в соответствии с принятыми стандартами (ГОСТ 54110-2010) является автономным водородным генератором.

Установка предназначена для исследования как конструкторских решений РПО, так и самого процесса РОХ. РПО состоит из трех последовательно соединенных между собой частей (см. рис 2.1):

1. Смесителя
2. Горелки
3. Холодильника

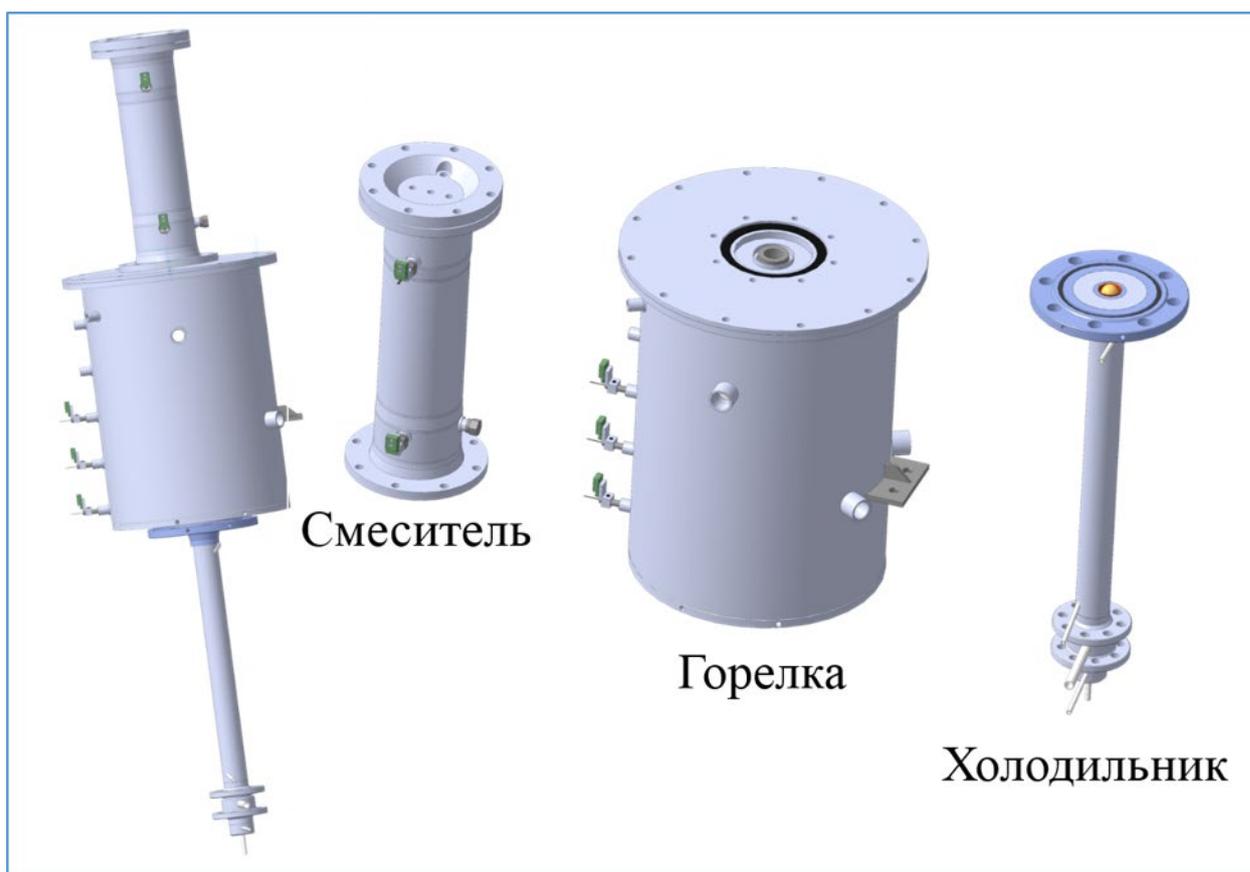


Рисунок 2.1. Реактор частичного окисления.

По своему устройству и принципу работы РПО является газовой горелкой с интегрированной камерой горения. В РПО продукты сгорания являются контролируемой атмосферой. Технологические параметры установки приведены в табл. 2.3. Общий вид установки и реактора приведены на рис. 2.2.

Согласно ГОСТ 21204-97 РПО имеет следующую классификацию:

- Способ подачи компонентов – принудительная подача кислорода от постороннего источника.
- Степень подготовки горючей смеси – с полным предварительным смешением.
- Скорость продуктов сгорания на выходе из горелки – низкая, до 20 м/с (от 3 до 13 м/с расчетная скорость синтез-газа при 1000 °С в туннеле горелки).

- Характер потока, истекающего из горелки – прямоточный ((для максимально быстрого охлаждения продуктов реакции на обтекаемом холодильнике, с конструкцией тела вращения).
- Возможность регулирования характеристик факела – с нерегулируемыми характеристиками факела.
- Необходимость регулирования коэффициента избытка воздуха – с нерегулируемым оптимальным коэффициентом избытка кислорода.
- Локализация зоны горения – в огнеупорном туннеле или в камере горения горелки.
- Возможность использования тепла продуктов сгорания – без подогрева кислорода и газа.
- Степень автоматизации – с ручным управлением.

Таблица 2.3. Технологические характеристики установки парциального окисления:

Газы, используемые в установке	ПГ, CH <sub>4</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>
ПГ, CH <sub>4</sub>	от 0,14 до 2,60 м <sup>3</sup> /ч
O <sub>2</sub>	от 0,10 до 1,30 м <sup>3</sup> /ч
N <sub>2</sub>	от 0,10 до 6,00 м <sup>3</sup> /ч
Температура обогреваемых линий	до 400°С
Температура в реакторе	до 1600°С
Температура сатуратора	до 100°С

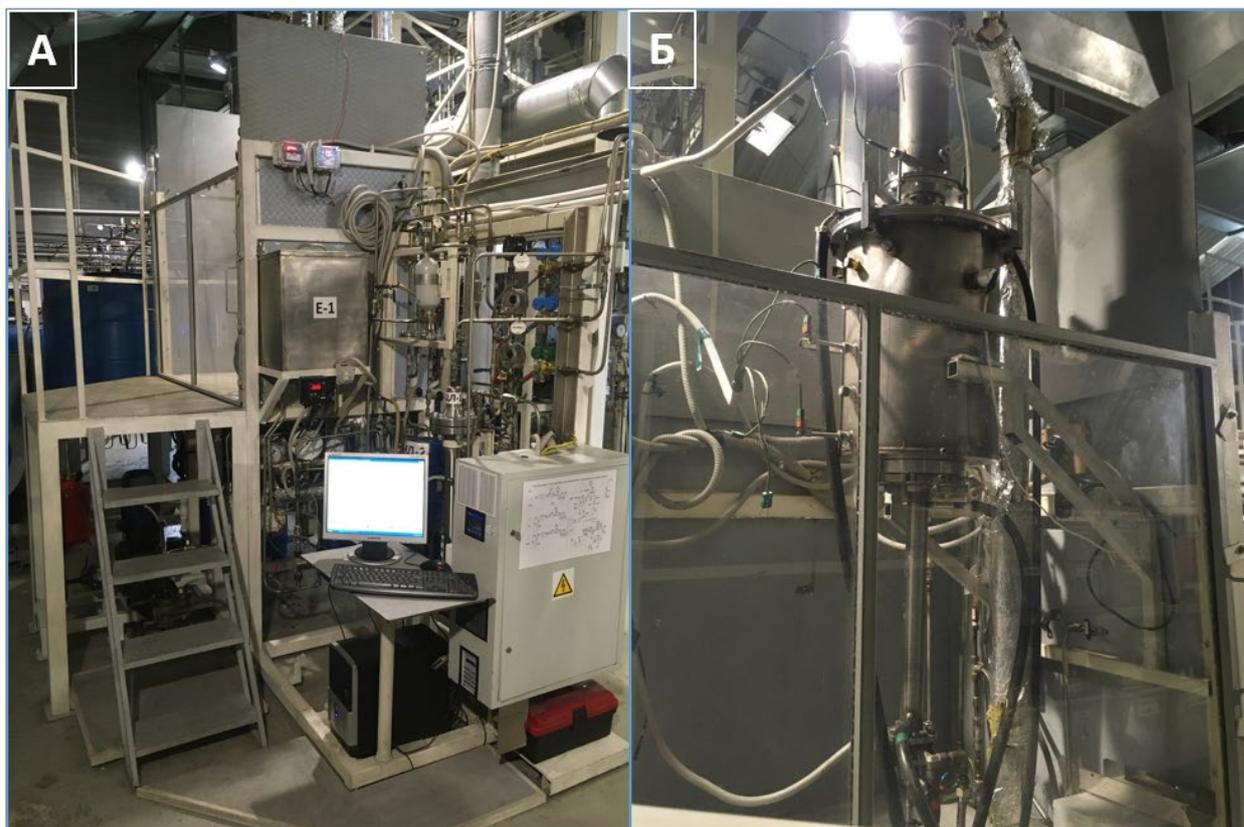


Рисунок 2.2. Установка парциального окисления: А) общий вид установки; Б) реактор.

Технологическая схема установки представлена на рис. 2.3 Все три блока установки размещены на единой раме. Спецификация установки представлена в табл. 2.4.

Таблица 2.4. Спецификация установки парциального окисления природного газа.

Обозначение на схеме	Назначение	Технологические параметры		
		Объем рабочий V, см <sup>3</sup>	P, атм	T, °C
ЦЛ1	цеолитная ловушка кислорода	-	-	-
ЦЛ2	цеолитная ловушка метана	-	-	-
СБ	сатуратор барботажного типа	-	-	до 100
СП	смеситель-подогреватель	-	до 2	до 400
РПО	реактор парциального окисления	-	до 2	до 1600
ОГ	холодильник РПО	-	-	до 40
Е1	емкость воды для питания форсунки РПО	-	-	-
Е1/4	емкость оборотной воды для питания холодильника	-	-	-
КОВ1	коллектор оборотной воды питающей линии холодильника	-	-	-
КОВ2	коллектор оборотной воды выходной линии холодильника	-	-	-
СВ	сепаратор-каплеотбойник	-	-	-
УФ	угольный фильтр	-	-	-
FEI1	Измеритель массового расхода азота Bronkhorst	-	-	-10 ÷ 70
FIC1	Контроллер массового расхода кислорода Bronkhorst	-	-	-10 ÷ 70
FIC2	Контроллер расхода метана и ПГ Bronkhorst	-	-	-10 ÷ 70
FEI2-4	Резервные ротаметры технологических газов	-	не более 3	-
ТЕС1	Контролирующая термопара печи РПО	-	-	до 1700
ТЕС2	Контролирующая термопара обогревающей линии СБ	-	-	до 1100
ТЕС3	Контролирующая термопара обогревающей линии азото-кислородной смеси	-	-	до 1100
ТЕС4	Контролирующая термопара обогревающей линии метана	-	-	до 1100
ТЕИ1-2	Индикаторные термопары обогревающей линии смесителя	-	-	до 1100
ТЕИ3-7	Индикаторные термопары РПО	-	-	до 1700
ТЕИ8	Индикаторная термопара холодильника	-	-	до 1100

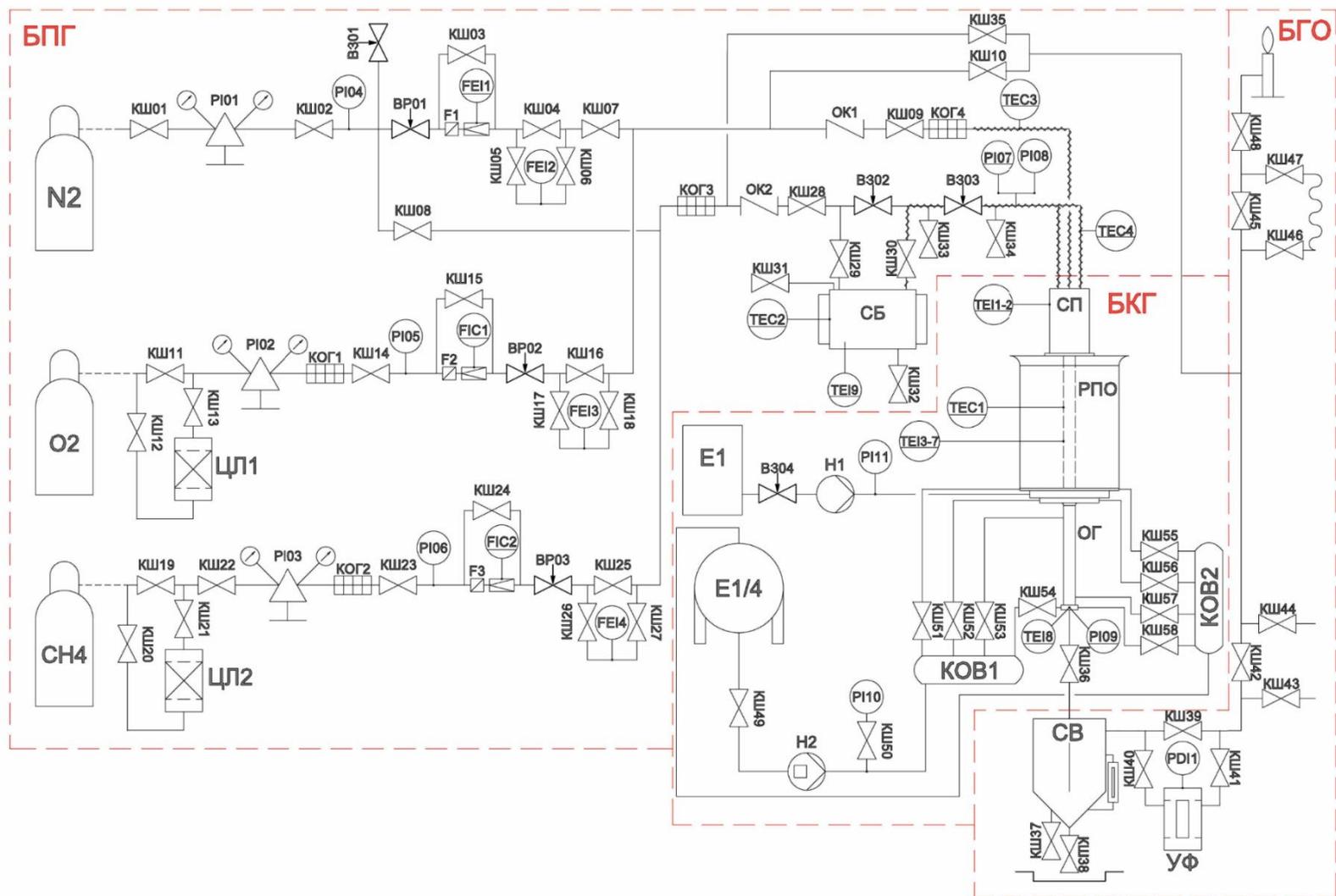


Рисунок 2.3. Технологическая схема установки парциального окисления природного газа.

Установка состоит из трех блоков:

1. Блок подготовки, регулировки газов и воды (БПГ);
2. Блока конверсии природного газа в синтез-газ (БКГ);
3. Блок осушки и очистки конвертированного газа (БГО).

Блок подготовки, регулировки газов и воды (БПГ) предназначен для подготовки сырья заданного состава.

Подача технологических газов: технического кислорода, природного газа (состав см. в табл. 2.2), метана (чистота 99,99%) и азота осуществлялась от газовых баллонных рамп, оборудованных газораспределительной гребенкой. Осушка осуществлялась с использованием цеолитовых ловушек, на цеолите КА-НПГ и регулировалась с помощью контроллеров массового расхода Bronkhorst EL-FLOW модели F-201CV. Регуляторы расхода позволяют регулировать подачу сырьевых газов в интервалах, указанных в табл. 2.3. Для экспериментов с сатурацией метана применялся сатуратор барботажного типа, степень насыщения парами воды определялась, с помощью контроля температуры воды. Метан, насыщенный парами воды, подавался в СП независимо от азото-кислородной смеси.

Блок конверсии природного газа в синтез-газ; (БКГ) предназначен для получения синтез-газа заданного состава.

Реакционная смесь, содержащая пары воды, ПГ (или метана), азота и кислорода по двум независимым обогреваемым линиям (азото-кислородной линии и паро-метановой линии) поступала в разогретый до заданной температуры СП, в котором данная смесь гомогенизировалась. Далее полностью перемешанное сырье поступало в РПО, где при температуре 1100-1550°C в камере горения протекала реакция  $\text{POX}$  ПГ (или метана). Температурный профиль в реакторе регистрировался - термопарами типа ТПРТ (производства ООО «ПК «Тесей»), в смесителе термопарами типа ХА. Давление в реакторе  $\text{POX}$  фиксировалось с помощью датчиков давления «БД мод. ПД-Р», с диапазоном измерения 0-1,0 МПа. Образующиеся дымовые газы, представляющие из себя неочищенный от примесей синтез-газ, покинув РПО, попадали в зону закалки холодильником ОГ. В

холодильнике ОГ завершалась стадия обрыва цепи радикально-цепной реакции РОХ и, таким образом, стабилизировался состав газовой смеси.

Блок осушки и очистки конвертированного газа предназначен для контроля состава синтез-газа.

Образовавшийся синтез-газ поступал в сепаратор-каплеуловитель СВ, в котором из газа выделяется синтетическая вода и непрореагировавшая вода из сатуратора СВ. Очищенный синтез-газ сжигался на свече, проходя через точку отбора пробы ОП.

### 2.1.3 Методика проведения экспериментов на установке парциального окисления природного газа

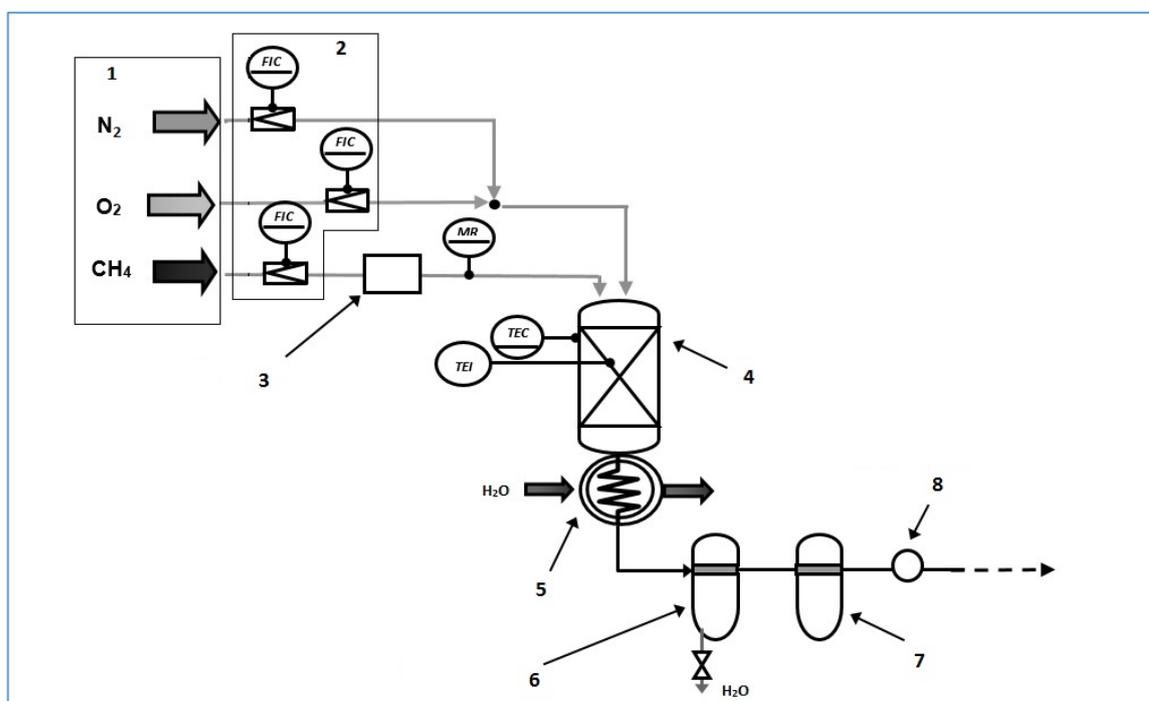


Рисунок 2.4. Принципиальная схема установки парциального окисления.

Согласно принципиальной схеме установки РОХ, представленной на рис. 2.4, реакционная смесь из разделительной гребенки (1), содержащая пары воды, метана (или ПГ), азота и кислорода по азото-кислородной линии и паро-метановой линии. Регулирование газовых потоков выполнялось с помощью регуляторов массового расхода (2). Увлажнение УС осуществлялось в сатураторе барботажного типа (3). Сырьевая смесь поступала в смеситель, где она гомогенизировалась. Подогретые и смешанные сырьевые газы поступали в РПО (4), где их воспламенение

осуществлялось с помощью высоковольтного импульса через введенные в газовый поток платиновые электроды. Перед началом эксперимента камера горения реактора прогревалась в течение 60 минут теплом, выделяющимся в режиме полного окисления, расходы газов в таком режиме  $УС/O_2/N_2:0,2 / 0,4/1,0$  м<sup>3</sup>/ч. Такой способ выхода на рабочий режим необходим для стабилизации режима горения и минимизации тепловых потерь при переходе в режим РОХ. Переход к режиму РОХ при различных мольных соотношениях  $УС/O_2$  производился поэтапно, с увеличением расхода УС и кислорода, одновременным снижением соотношения  $O_2/CH_4$  и уменьшением подачи азота до уровня реперной точки, которая нужна для сведения материального баланса. Температура протекания основных реакций процесса РОХ находится в интервале 1100-1600°С и при давлении не более 2 бар изб. Образующиеся дымовые газы, состоящие в основном из синтез-газа, попадали в зону закалки на холодильнике (5), расчеты которого представлены в работе [169]. Образовавшийся синтез-газ поступал в сепаратор-каплеуловитель (6), в котором вода, образованная в синтезе, отделялась от отходящих газов процесса. После сепаратора, осушенный синтез-газ проходил через угольный фильтр (7) “AF-008-x”. Очищенный синтез-газ отбирался для газовой хроматографии через точку отбора пробы (8), после чего поступал в свечную линию и утилизировался на факеле. Время эксперимента составляло от 100 до 400 минут, газовые пробы отбирались каждые 50 минут, такой интервал принят в связи с временем проведения хроматографического исследования и выходом хроматографа на режим к следующему анализу. Стабилизация режима парциального окисления по температуре и давлению в реакторе достигалась на 20-30-ой мин. эксперимента.

#### **2.1.4 Хроматографический анализ реагентов и продуктов в процессе парциального окисления природного газа**

Анализ газов проводился методом газо-адсорбционной хроматографии на приборе “Кристалл-Люкс 4000М”. На хроматографической колонке с молекулярными ситами СаА (длина 3 м × внутренний диаметр 3 мм) протекало разделение  $CO$ ,  $CH_4$  и  $N_2$ . Для разделения  $CO_2$  и углеводородов  $C_2 - C_4$  применялась колонка  $NaуеSer$  (длина 3 м × внутренний диаметр 3 мм), режим анализа –

температурно-программированный (60 – 200°C, скорость нагрева – 10°C/мин). Газ-носитель – гелий (скорость – 20 мл/мин). Детектор – катарометр. Типичная хроматограмма газовых продуктов, полученных в процессе РОХ, приведена на рис. 2.5.

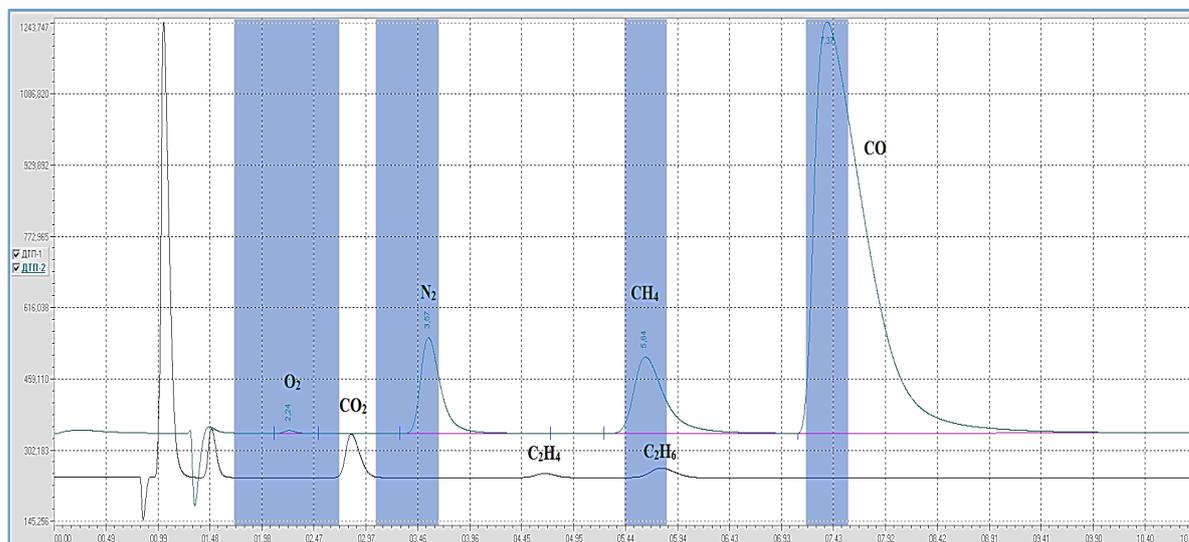


Рис. 2.5. Типичная хроматограмма газовых продуктов процесса парциального окисления природного газа.

### 2.1.5 Методика получения и сбора углерода с луковичной структурой

Изначальная установка РОХ была модернизирована с целью облегчить вывод образующего УЛС из системы, - принципиальная схема модернизированной установки представлена на рис. 2.6.

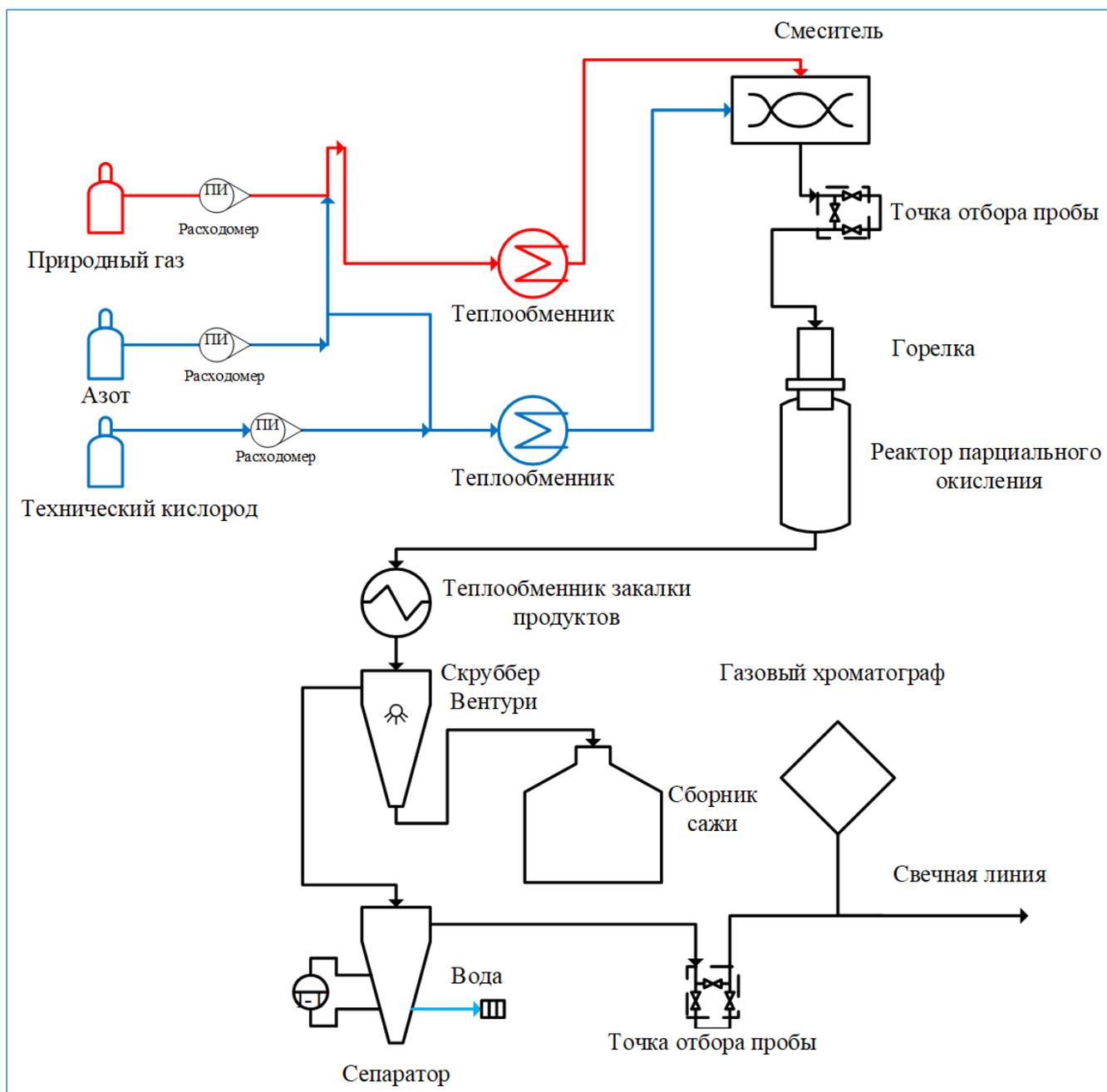


Рисунок 2.6. Принципиальная схема процесса частичного окисления природного газа после модернизации с целью облегчения сбора углерода с луковичной структурой.

Для качественного смачивания и извлечения УЛС из газового потока, были рассчитаны и изготовлены скруббер Вентури, а также емкость для сбора твердых углеродных продуктов. УЛС вместе с газовыми продуктами проходил стадию заделки на выходе из реактора и сепарировался от синтез-газа с помощью скруббера, затем собирался в сборнике сажи. При этом угольный фильтр “AF-008-x” из принципиальной схемы (см. рис. 2.4) был убран.

Сбор УЛС проводился путем слива пульпы из сборника сажевых продуктов и ее фильтрации на серии марлевых фильтров, до тех пор, пока вода визуально не становилась прозрачной. Собранный УЛС далее сушился при комнатной температуре в течение суток.

## **2.2 Методы исследования углерода с луковичной структурой**

### **2.2.1 Просвечивающая электронная микроскопия**

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводилось на электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 160 кВ. Для анализа элементного состава образца использовали энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию.

### **2.2.2 Растровая электронная микроскопия**

Исследование с использованием растровой электронной спектроскопии (РЭМ) проводилось на приборе JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ (разрешение до 1 нм), с термополевой эмиссией.

### **2.2.3 Термический анализ**

Термогравиметрическое (ТГА) исследование образцов проводилось на приборе DSC8000 (Perkin Elmer). Теплопроводность рассчитывали на основе измерений теплоемкости (дифференциальный сканирующий калориметр DSC8000 (Perkin Elmer) и температуропроводности (анализатор LFA-457/2/G MicroFlash (NETZSCH)).

### **2.2.4 Спектроскопия комбинационного рассеяния света**

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировали с помощью спектрометра Renishaw inVia Raman Microscope (Великобритания) с возбуждением лазером 532 нм. Для сбора комбинационного сигнала использовалась конфигурация обратного рассеяния с 50-кратным объективом. Обнаружение сигнала достигалось с помощью ПЗС-детектора с воздушным охлаждением и решетки 1200 канавок/мм.

### **2.2.5 Рентгенофазовый анализ**

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на дифрактометре PANalytical Empyrean, оснащенном рентгеновским оптическим модулем Брэгга-Брентано HD и высокочувствительным полупроводниковым детектором PIXel3D высокого разрешения. Обработка данных проводилась в программе Jade-9++.

### **2.2.6 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия**

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были записаны с помощью спектрометра VersaProbe II (ULVAC-PHI), который оснащен монохроматическим AlK $\alpha$  излучением ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Диаметр сфокусированного рентгеновского пучка составлял от 20 до 200 мкм, работающий в интервале мощностей от 4,5 до 50 Вт для возбуждения фотоэмиссии образцов УЛС.

Спектры съемки и спектральная область 270-350 эВ, в том числе спектры потерь C1s и плазмонов, были записаны с использованием энергии прохождения 117,4 эВ с шагом 0,8 эВ/шаг. Были записаны спектры C1s высокого разрешения использование энергии прохождения 23,5 эВ с шагом 0,2 эВ/шаг (полуширина (FWHM) C1s для изначальных образцов УЛС составляла 0,86 эВ). Ось энергии связи (ЭС) была откалибрована по отношению к образцам золота и меди.

### **2.2.7 Измерения удельной площади поверхности и пористости методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота**

Исследование пористой структуры образцов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота на поромере Nova Touch производства Quantachrome Instruments. Определение удельной площади поверхности образцов проводили по методу БЭТ, распределение пор по размерам — по методу ВЛН (десорбционная ветвь изотермы адсорбции).

Пробоподготовка образцов заключалась в измельчении их до фракции, подходящей для последующей загрузки в цилиндрическую кварцевую кювету с внутренним диаметром 9 мм. Перед сорбционными измерениями из образцов удаляли физически сорбированную влагу. Для этого образцы термовакуумировались при давлении 20 мТорр и температуре 300 °С.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Влияние параметров реактора и сопла на выход основных продуктов реакции парциального окисления

##### 3.1.1 Проработка камеры горения, параметров сопла и закалки газовых продуктов

Для достижения стабильной работы процесса РОХ необходимо в первую очередь решить вопросы, связанные с рабочими параметрами зоны горения. Для этого нужно разработать и подобрать работоспособные технические решения для основных ее компонентов: камеры горения и сопла. Изменение характеристик и основных геометрических параметров сопла и камеры горения также должно приводить к изменению состава продуктов и условий ведения процесса РОХ.

Камера горения является одним из важных компонентов РПО, она должна выдерживать высокие температуры, обладать стойкостью к термоциклированию и обеспечивать достаточную газоплотность для стабилизации газового потока. Выбор материала для камеры горения проходил между периклазовым огнеупорным кирпичом марки П-91 (оксид магния) и корундом С799 (оксид алюминия). Преимуществом материала П-91 является низкий коэффициент термического расширения (КТР) и термическая устойчивость до температуры 1400°C. Однако периклаз обладает развитой пористостью, промышленно из него обычно изготавливают формовочные изделия. С другой стороны, техническая керамика с содержанием оксида алюминия ~99,7% термически стабильна в интервале температур до 1700°C, обладает высокой коррозионной стойкостью. КТР у материала С799 выше, чем у П-91 и составляет 8,6 в интервале температур от 20 до 1000°C. Из корунда марки С799 методом экструзии промышленно изготавливаются керамические газоплотные цилиндрические изделия с различными диаметром и толщиной стенки. Такие керамические трубы являются оптимальным решением для реактора с интегрированной горелкой. Таким образом, в качестве материала для камеры горения был выбран корунд марки С799.

Для изготовления сопла изначально был выбран материал П-91, т.к. сопло предполагалось использовать непосредственно в камере горения, где оно должно

было выдерживать высокую тепловую нагрузку. Охлаждение данного сопла осуществлялось нисходящими сырьевыми газами. Основные технологические параметры сопла подбирались на основе экспериментальных результатов. Конфигурация сопла представляет собой диффузор с рассекателем потока, заполненный корундовыми шарами с диаметром 0,8 мм и рассекателем потока. Эскиз сопла представлен на рис. 3.1.

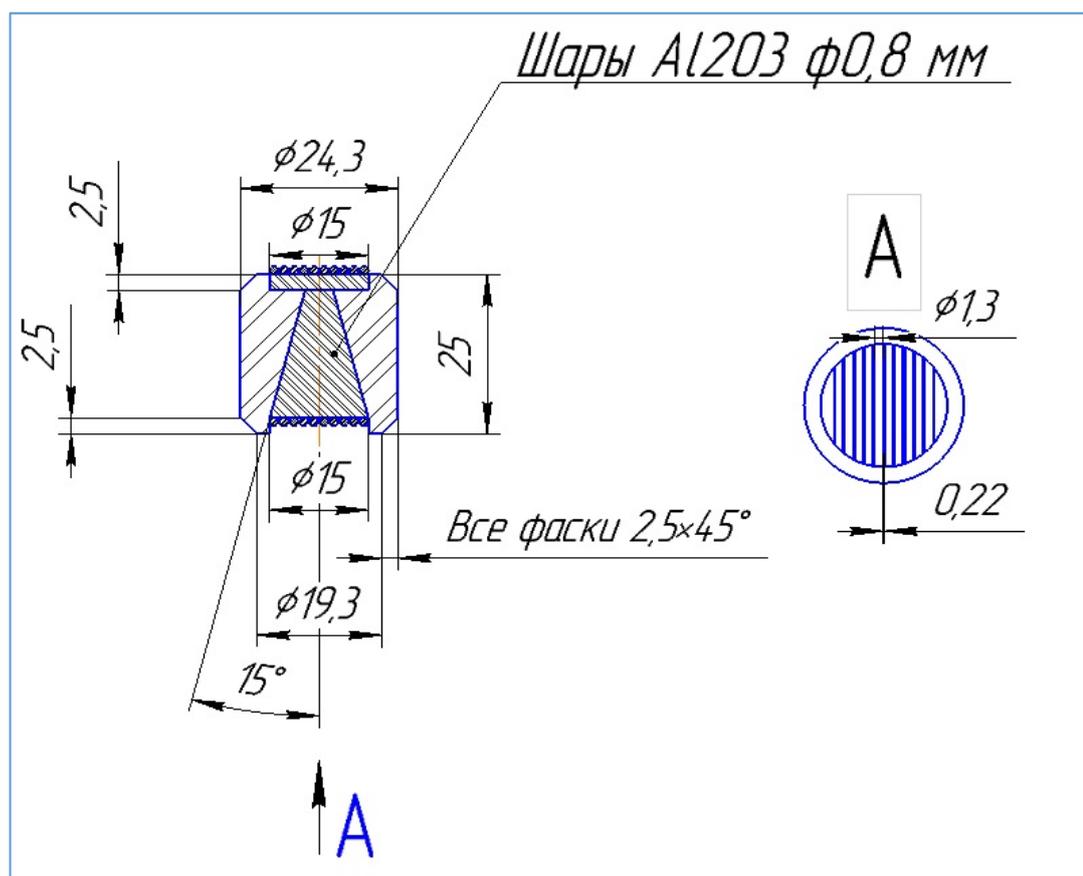


Рисунок 3.1. Эскиз сопла из материала П-91 в сборе.

Из литературных данных можно сделать вывод о том, что экспериментальная отработка технических решений по настройке сопла для каждого отдельного типоразмера реактора и камеры горения проходит индивидуально [33]. Камера горения представляет собой цилиндрическую корундовую трубу. Варьируя монтажную позицию сопла, можно физически изменять рабочий объем зоны конверсии, структуру пламени и длину пробега продуктов реакции до сферического тела охлаждения холодильника закалки. Все эти параметры оказывают влияние на распределение газовых продуктов процесса РОХ.

Поиск оптимального положения сопла в камере горения произведен путем последовательного изменения высоты  $L$ , которая определяется расстоянием от выходного сечения сопла до сферического тела холодильника закалки, рис. 3.2.

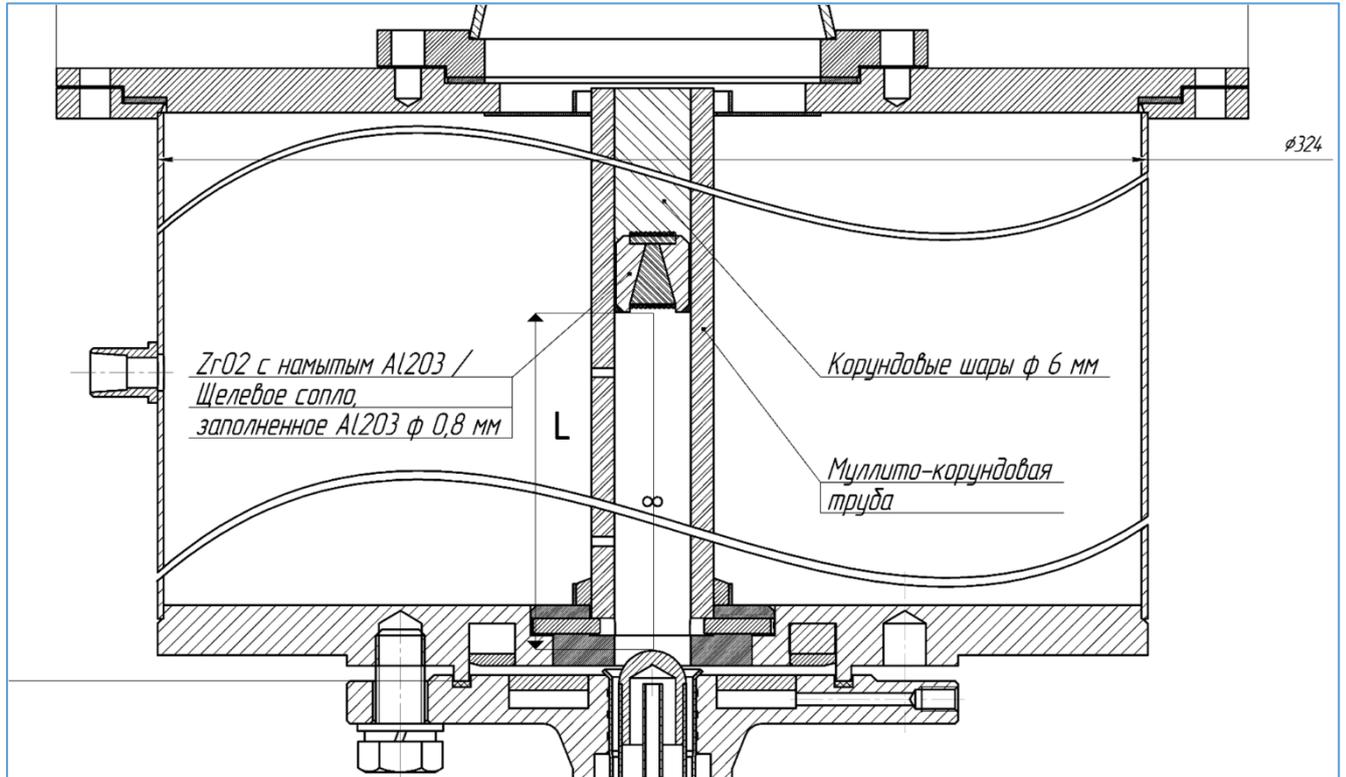


Рисунок 3.2. Схема установки керамического сопла в камере горения. Где  $L$  – это расстояние в мм от кромки сопла до сферического тела холодильника закалки.

Сводные данные по результатам проведенных исследований представлены в табл. 3.1. В ходе проведенных экспериментов с мольным соотношением  $O_2/ПГ = 0,75$ , постоянным объемным расходом сырьевых газов  $O_2: ПГ = 0,6: 0,8$  н.м<sup>3</sup>/ч и фиксированным временем эксперимента в 100 мин, было установлено, что с увеличением расстояния между соплом и точкой выхода из камеры горения от 30 до 220 мм наблюдается рост мольного соотношения  $H_2/CO$ , а также уменьшение количества остаточного метана. На рис. 3.3 представлена зависимость содержания остаточного метана и мольного соотношения  $H_2/CO$  от положения сопла в камере горения сопла. Анализируя данные, приведенные на рис. 3.3, можно сделать вывод о том, что увеличение рабочего объема камеры горения при постоянном объемном расходе сырьевых газов способствует росту конверсии УС. Это обеспечивается в

основном за счет того, что увеличивается время контакта в зоне конверсии, за которое протекает большее количество радикально цепных реакций и достигается термодинамическое равновесие. Реакторная область, где обеспечивается квази-изотермический режим, также увеличивается. При этом, наиболее благоприятный температурный режим устанавливается при значениях высоты  $L$  от 115 до 220 мм. Состав полученного синтез-газа в интервале значений  $L$  от 80 до 220 мм можно считать сопоставимым. Что касается расстояния  $L$  в 30 мм, то очевидно, что в таких условиях реакция конверсии не успевает достичь термодинамического равновесия, в результате чего наблюдается высокое остаточное содержание метана в продуктах, до 21,74%.

Таблица 3.1. Результаты экспериментов, направленных на регулировку положения керамического сопла в камере горения.

Позиция сопла $L$ , мм	$H_2/CO$		$CH_4$ ост., об. %		Температура в зоне конверсии, °C	
	Время эксперимента		Время эксперимента		Время эксперимента	
	50 мин	100 мин	50 мин	100 мин	50 мин	100 мин
220	1,69	1,70	3,68	3,75	1330	1330
115	1,67	1,69	2,66	2,39	1320	1340
80	1,64	1,60	3,38	3,59	1130	1180
30	1,53	1,41	20,72	21,74	940	930

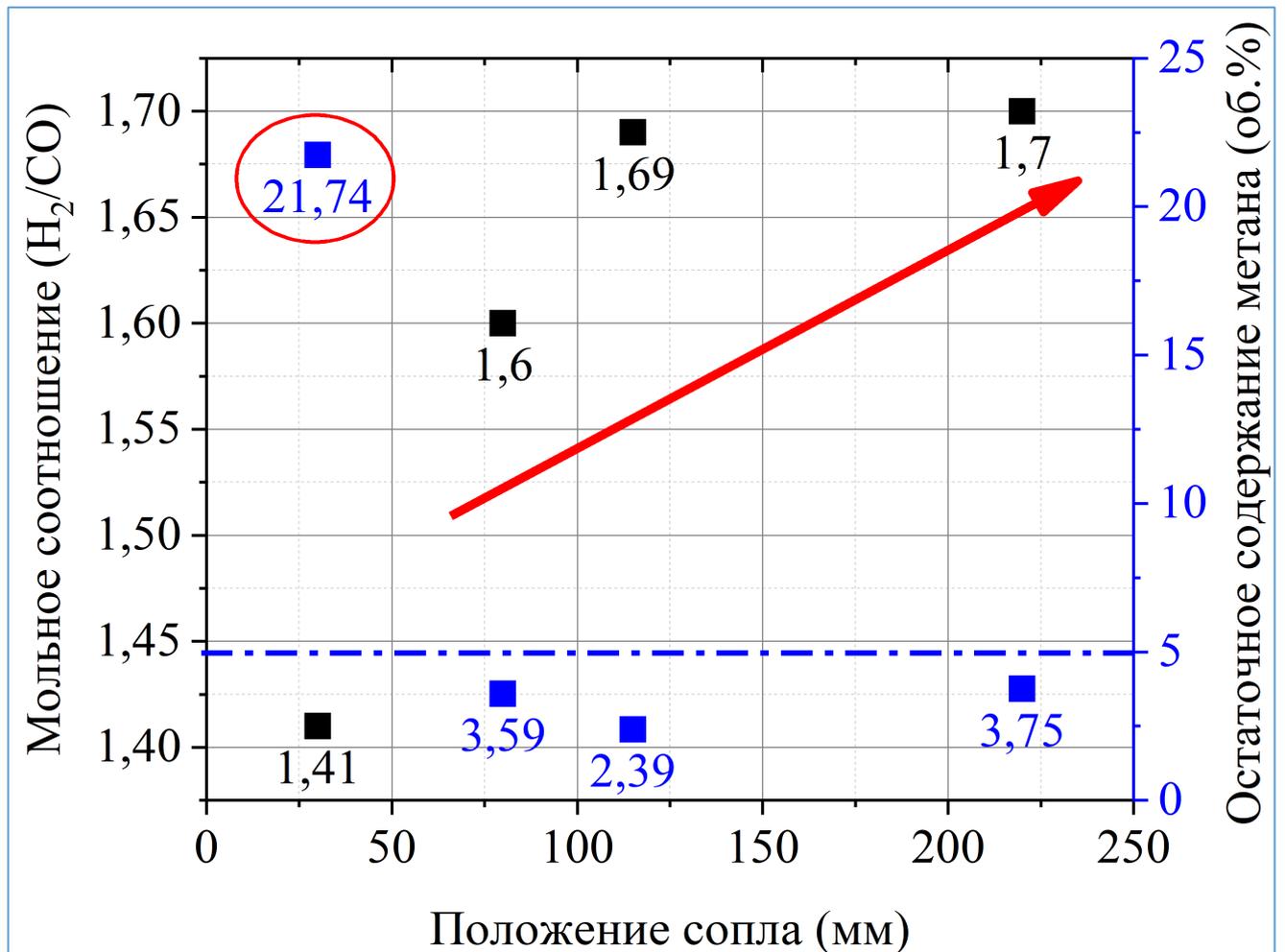


Рисунок 3.3. Зависимость содержания остаточного метана и мольного соотношения H<sub>2</sub>/CO от положения сопла в камере горения сопла.

Учитывая, что процесс РОХ протекает при избытке УС, проблема образования сажевых агломератов, несомненно, является одной из самых острых, т.к. она напрямую влияет на стабильность процесса. Для того, чтобы обеспечить стабильное образование синтез-газа, необходимо разработать способ управления процессом образования углеродных агломератов. Для достижения этой цели был исследован процесс РОХ чистого метана (ЧМ) (чистота 99,99%) и ПГ в условиях частичного насыщения парами воды для подавления процесса сажеобразования.

Данные по составу продуктов и условия проведения экспериментов представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2. Условия проведения экспериментов и составы газовых продуктов конверсии разного углеводородного сырья.

№ Эксперимента	1	2	3	4	5	6	7	8
УС	ПГ	ПГ	ПГ	ПГ	ЧМ	ЧМ	ЧМ	ЧМ
Температура сатурации, °С	-	40	60	80	-	40	60	80
Температура в камере горения, °С	1430	1420	1380	1210	1420	1390	1380	1030
Мольное соотношение H <sub>2</sub> O/УС	0,00	0,07	0,22	0,79	0,00	0,07	0,22	0,79
H <sub>2</sub>	56,99	56,54	54,83	7,06	55,84	55,15	57,39	11,07
O <sub>2</sub>	0,07	0,12	0,07	33,76	0,35	0,81	0,05	30,41
CO <sub>2</sub>	3,73	4,24	5,6	1,06	3,78	4,08	5,23	0,13
N <sub>2</sub>	0,57	0,77	0,66	0,38	1,55	3,33	0,02	0,03
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,09	0,14	0,20	0,02	0,12	0,09	0,13	0,00
CH <sub>4</sub>	2,22	2,71	4,56	56,27	2,67	2,41	3,11	58,36
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,82	1,28	1,78	1,10	0,99	0,82	1,23	0,00
CO	35,51	34,2	32,3	0,00	34,7	33,31	32,84	0,00
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,00	0,00	0,00	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00
Сумма	100	100	100	100	100	100	100	100
Соотношение H <sub>2</sub> /CO	1,60	1,65	1,70	0,00	1,61	1,66	1,75	0,00

По данным, приведенным в табл. 3.2, можно сделать вывод о том, что увеличение мольного соотношения H<sub>2</sub>O/УС приводит к росту соотношения H<sub>2</sub>/CO. Так, при увеличении соотношения H<sub>2</sub>O/ПГ от 0,00 до 0,07, мольное соотношение H<sub>2</sub>/CO выросло от 1,60 до 1,65. Интересно, что в случае использования ЧМ, прирост мольного соотношения H<sub>2</sub>/CO был эквивалентным. С ростом степени сатурации УС водяным паром, в интервале температур сатурации от 0 до 60°С, наблюдалось увеличение концентрации CO<sub>2</sub> в продуктах реакции. При работе с ПГ в качестве УС прирост составлял 1,87 об. %, а при использовании ЧМ этот показатель составил 1,45 об. %. При критическом значении сатурации УС = 0,79, наблюдается подавление процесса РОХ высокой концентрацией водяного пара. Конверсия УС в синтез-газ в таких условиях не достигается из-за того, что инициируется протекание реакции (1.1), которая обладает сильным эндотермическим эффектом. Из данных на рис. 3.4 видно, что с увеличением соотношения H<sub>2</sub>O/УС растет соотношение H<sub>2</sub>/CO, в основном, за счет конверсии CO вследствие протекания РКВГ (1.2). С увеличением степени сатурации УС отмечается снижение

температуры в камере горения. Так, при работе РОХ в режиме без сатурации температура в камере горения достигает  $1430^{\circ}\text{C}$ , а в условиях частичного насыщения парами воды при температуре  $80^{\circ}\text{C}$  в эксперименте с ЧМ наблюдалось падение температуры до  $1030^{\circ}\text{C}$ . При более низких соотношениях  $\text{H}_2\text{O}/\text{УС}$ , эндотермическая природа реакции парового риформинга оказывает меньшее влияние на температурный режим процесса РОХ.

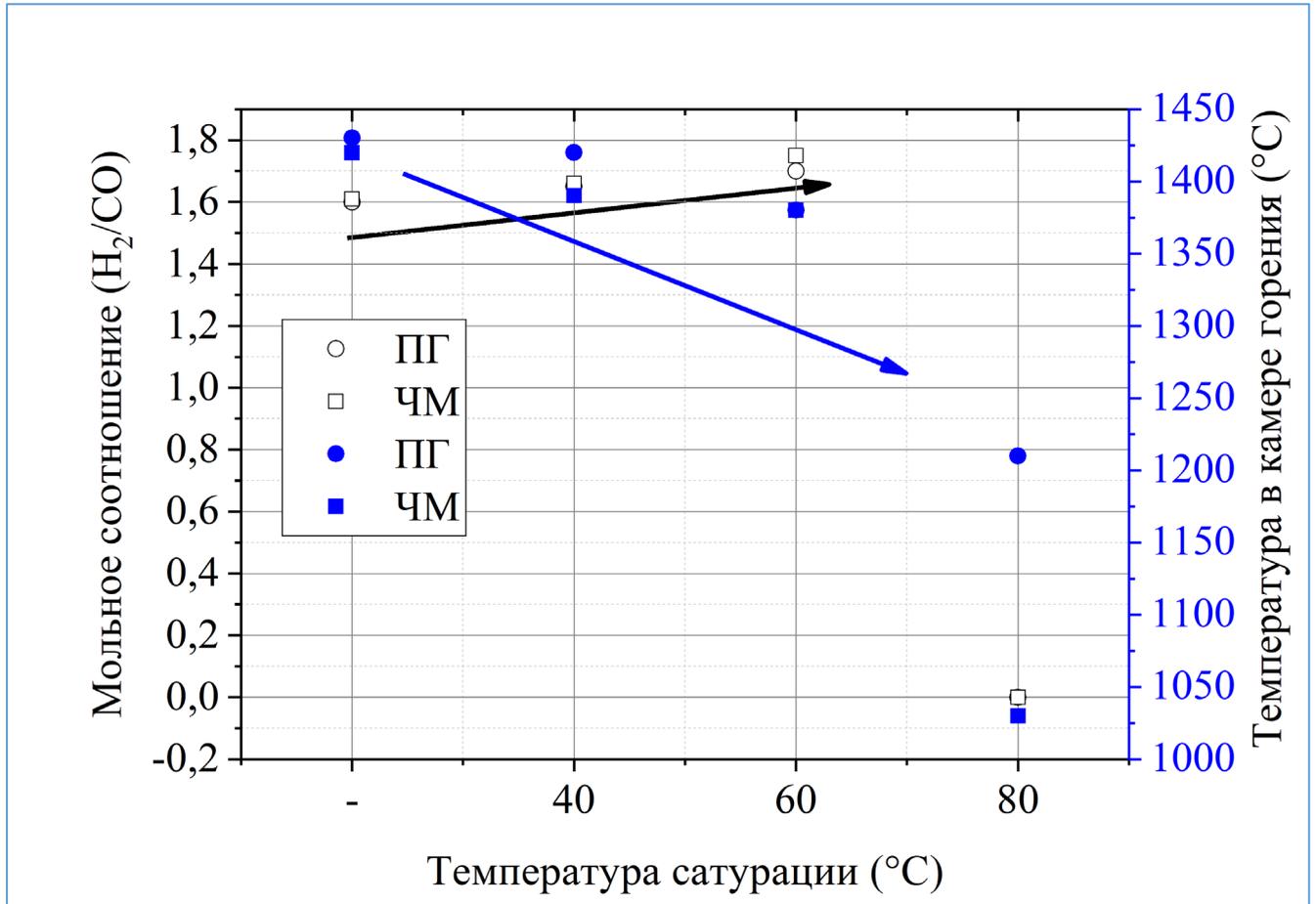


Рисунок 3.4. Влияние сатурации углеводородного сырья на мольное соотношение  $\text{H}_2/\text{CO}$  и температуру в камере горения в процессе парциального окисления. Стрелками показаны тренды роста мольного соотношения  $\text{H}_2/\text{CO}$  – черная; уменьшения температуры – синяя.

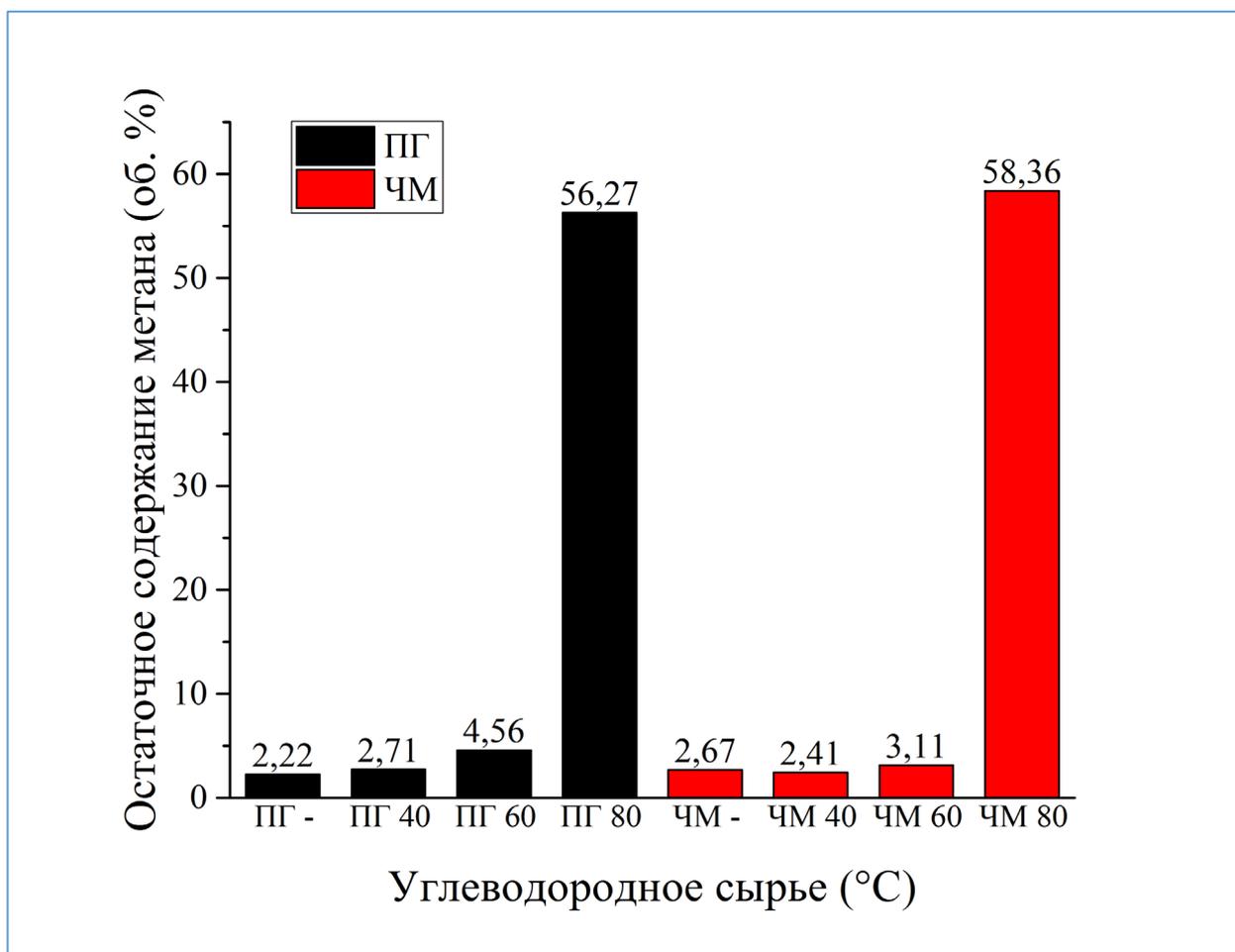


Рисунок 3.5. Остаточное содержание метана в продуктах реакции при различных температурах сатурации углеводородного сырья водяным паром. Подписи под каждой из колонок гистограммы обозначают вид углеводородного сырья и температуру сатурации.

Согласно данным рис. 3.5 с увеличением мольного соотношения  $H_2O/УС$  снижается конверсия метана, что согласуется с данными [43,49,170], в соответствии с которыми рост температуры процесса РОХ приводит к увеличению конверсии метана.

Интересно, что частичная сатурация УС оказывает неоднозначный эффект на процесс сажеобразования. Так, установлено, что общее количество образовавшихся сажевых агломератов существенно не меняется. Однако сатурация УС позволила локализовать осаждение углеродных депозитов за пределами реакторной зоны конверсии сырьевых газов, вероятно, за счет увеличения турбулентности потока, вследствие доставки в зону конверсии гидроксильных радикалов, благодаря которым происходило окисление сажи на этапе

зародышеобразования [34,171]. Процесс роста сажевых частиц происходит не на поверхности стенки реактора, а в газовой фазе. Механизм роста скорее всего протекает через образование первичного ароматического кольца, т.е. согласно механизму НАСА [32,56,90,91].

Основным отличием ПГ от ЧМ является наличие в нем старших гомологов метана, таких как этан и пропан. Известно, что эти соединения могут выступать источниками ацетилена, который является прекурсором сажеобразования [51,82,88]. В ходе проведенных исследований было экспериментально установлено, что из двух рассмотренных способов подавления сажеобразования наибольший вклад в уменьшение количества образовавшейся сажи оказало использование ЧМ в качестве УС.

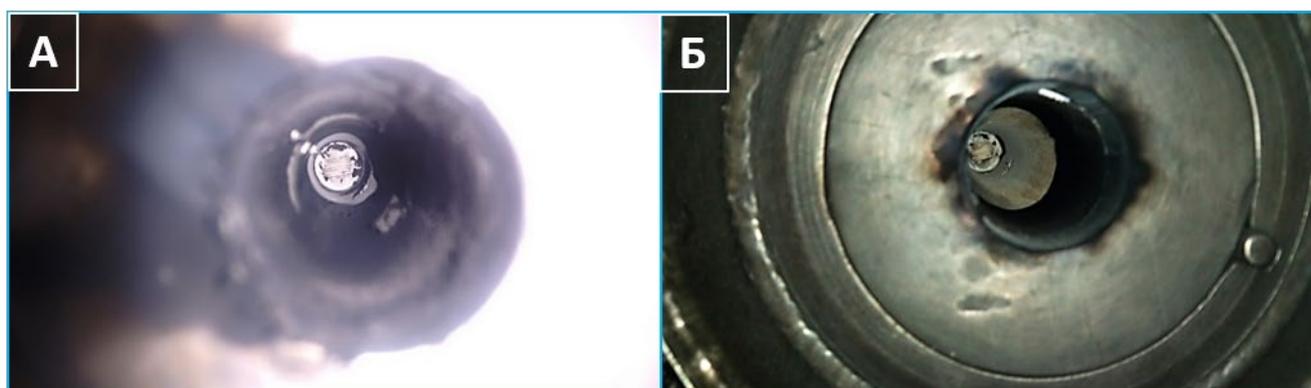


Рисунок 3.6. Образование сажевых агломератов в реакторной трубе в процессе парциального окисления, с использованием различного углеводородного сырья при температуре сатурации парами воды 40°C: А) ПГ; Б) ЧМ.

На рис. 3.6 представлены фотографии реакторной зоны (вид снизу на выход из реакторной зоны), сделанные после экспериментов с ПГ и ЧМ при температурах сатурации в 40°C. Видно, что количество сажевых депозитов в камере горения при использовании ПГ больше, чем при работе с ЧМ. Вероятно, в результате пиролиза этана и пропана, которые содержатся в ПГ, промотируется образование ацетилена в богатой УС зоне реактора. Несмотря на то, что использование ЧМ приводит к уменьшению количества образовавшейся сажи, использование ПГ является экономически более оправданным в большинстве случаев, особенно для получения

углеродных графитированных депозитов. Поэтому дальнейшая разработка технологии проходила с использованием этого УС.

Анализ морфологии образовавшихся в камере горения, углеродных частиц подтверждает гипотезу о том, что рост углеродных частиц происходит в газовой фазе. Также установлено, что структура углеродных депозитов, образованных с использованием в качестве УС ПГ и ЧМ, идентична. Согласно РЭМ, приведенным на рис. 3.7Б, углеродный депозит из камеры горения имеет глобулярную структуру с диаметром порядка 1 мкм, а в агломерированном состоянии - до 4 мкм. Из анализа микрофотографии ПЭМ на рис. 3.7А можно рассмотреть ярко выраженную графитовую структуру внутри глобул. Межслоевое расстояние в образовавшихся углеродных частицах составляет  $\sim 0,34$  нм.

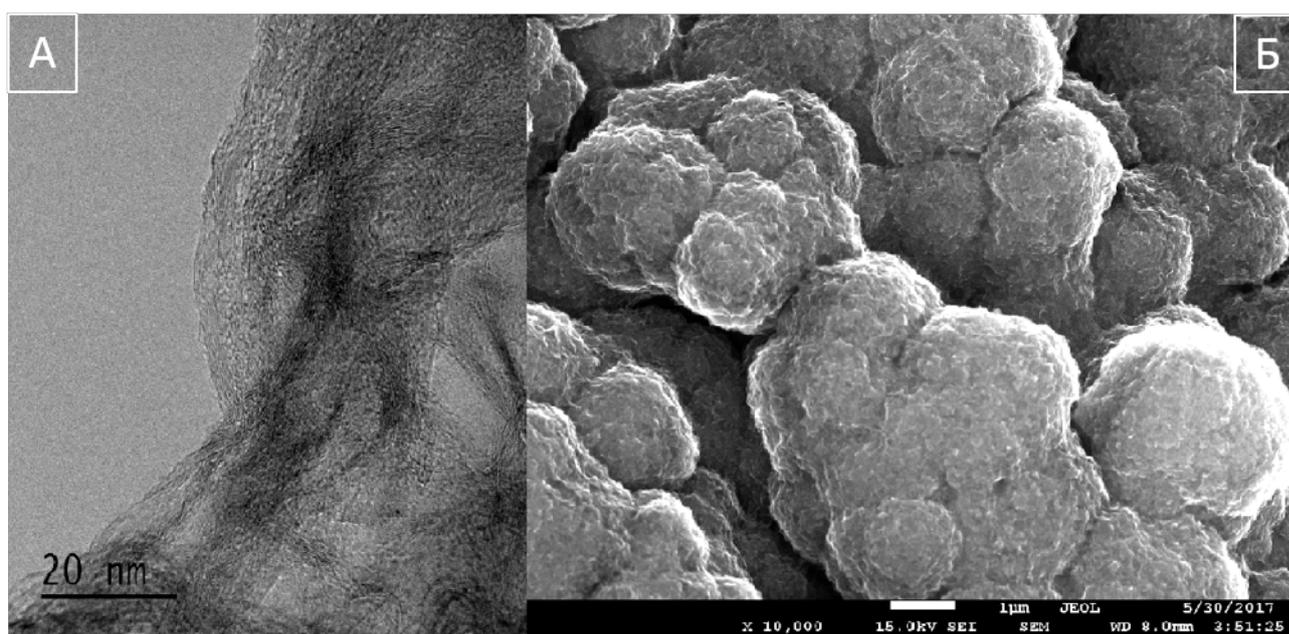


Рисунок 3.7. Исследование морфологии углеродных депозитов, образованных в камере горения методами: А) ПЭМ; Б) РЭМ.

Следующим этапом было исследование углеродного продукта, который накапливался в сепараторе вихревого типа в виде мелкодисперсных графитированных частиц. На рис. 3.8 приведены микрофотографии полученного углеродного материала после отжига на воздухе при  $320^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч. Видно, что данные частицы имеют многослойную концентрическую квази-сферическую структуру, которая характерна для УЛС. Размер частиц достаточно большой и

составляет около 50 нм. Интересно, что в отличие от работ [172,173], в данном углеродном депозите не было обнаружено фуллеренов низкого порядка и УЛС с размерами до 10 нм.

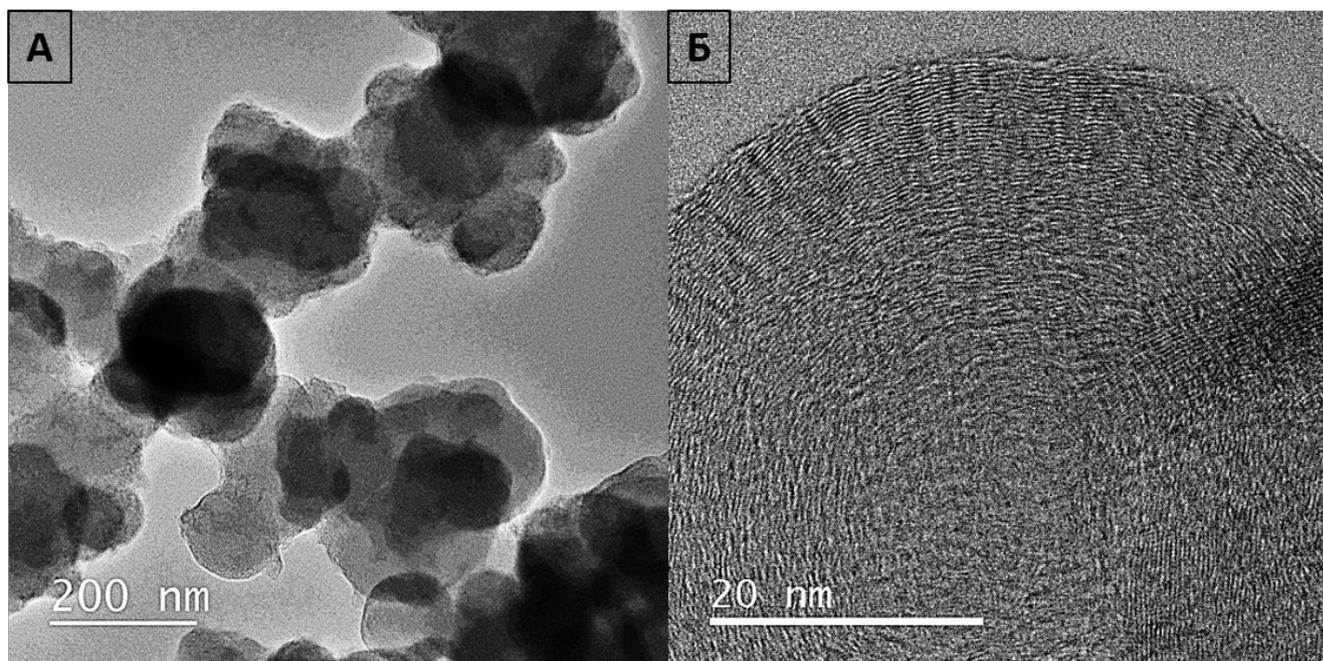


Рисунок 3.8. Изображения ПЭМ углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления и собранного в сепараторе вихревого типа.

В процессе РОХ, как и в других процессах горения, протекает большое количество конкурирующих реакций. Как показали наши исследования, полностью подавить протекание реакций 1.4, 1.5 или 1.6 практически невозможно. Независимо от качества используемого УС, углеродные сажевые депозиты образуются в ходе процесса РОХ. Их эффективное выведение из процесса и делокализация отложений графитоподобного углерода за пределами камеры горения позволяют стабилизировать процесс, что в дальнейшем позволяет реализовать его в режиме одновременного получения УЛС и синтез-газа. Таким образом, удалось отрегулировать работу керамического сопла в процессе РОХ. Однако керамическое исполнение сопла оказалось не технологичным решением, поэтому следующим этапом была произведена модернизация установки с переходом к исполнению сопла из жаропрочной стали при сохранении основных технологических

параметров. Эскиз сопла в сборе с рубашкой водяного охлаждения, приведен на рис. 3.9. Материал сопла - сталь ХН45Ю.

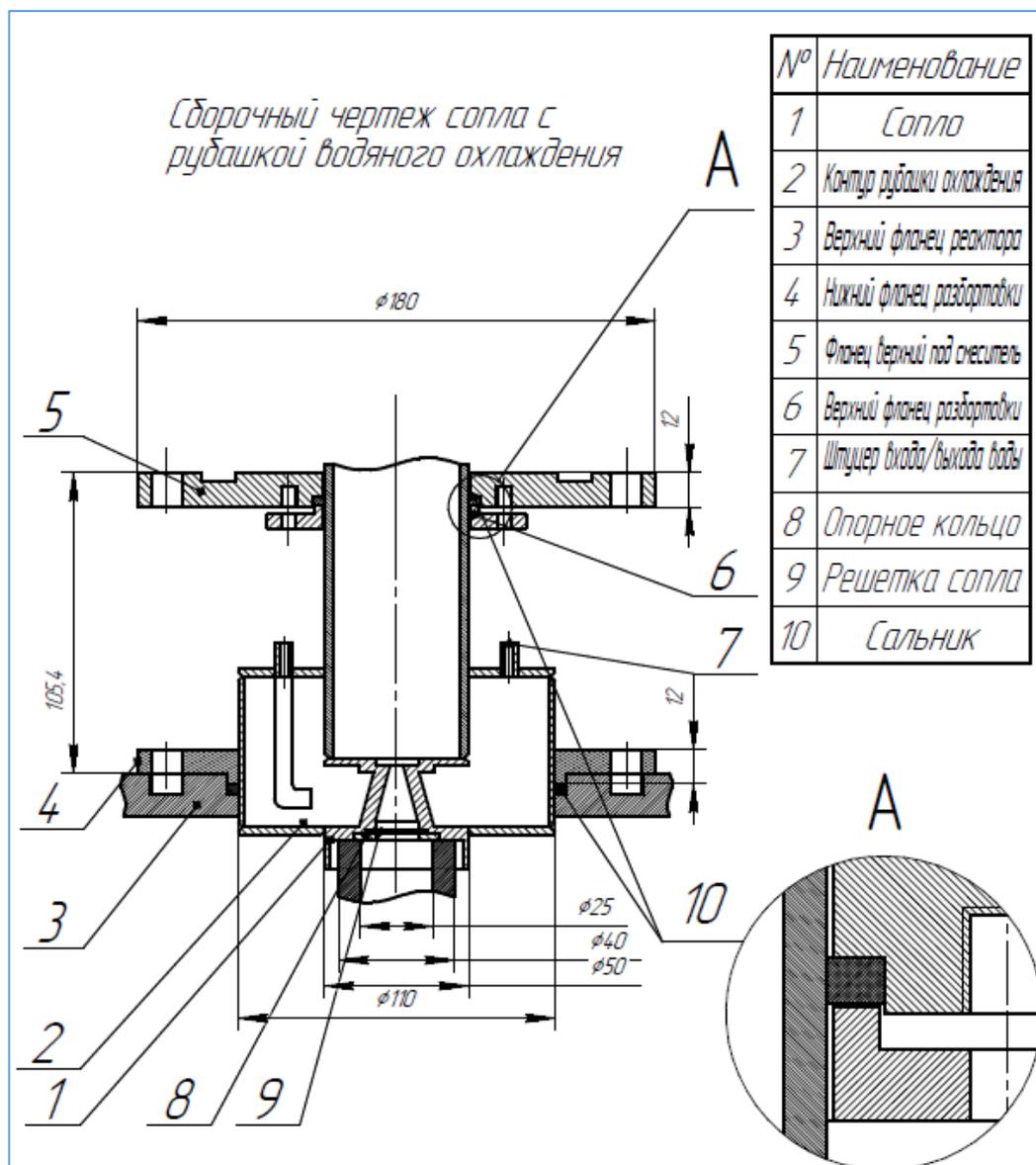


Рисунок 3.9. Эскиз водоохлаждаемого сопла из жаропрочной стали ХН45Ю.

Переход к более технологичному, износостойкому исполнению сопла позволил проводить длительные по времени эксперименты и обеспечил возможность исследования процесса РОХ при более высоких объемных скоростях в камере горения. Исходя из данных по регулировке монтажной позиции сопла, оно было установлено непосредственно на входе в реакторную трубу. В данной конфигурации удалось получить стабильный режим образования синтез-газа с использованием ПГ в качестве УС. На рис. 3.10 представлена зависимость

соотношения объемных концентраций  $H_2/CO$  от времени эксперимента. На графике представлены результаты, полученные в результате обработки десяти экспериментов. Следует отметить, что в ходе данных экспериментов получаемый синтез-газ сохранял стабильное по величине соотношение  $H_2/CO = \sim 1,6$ .

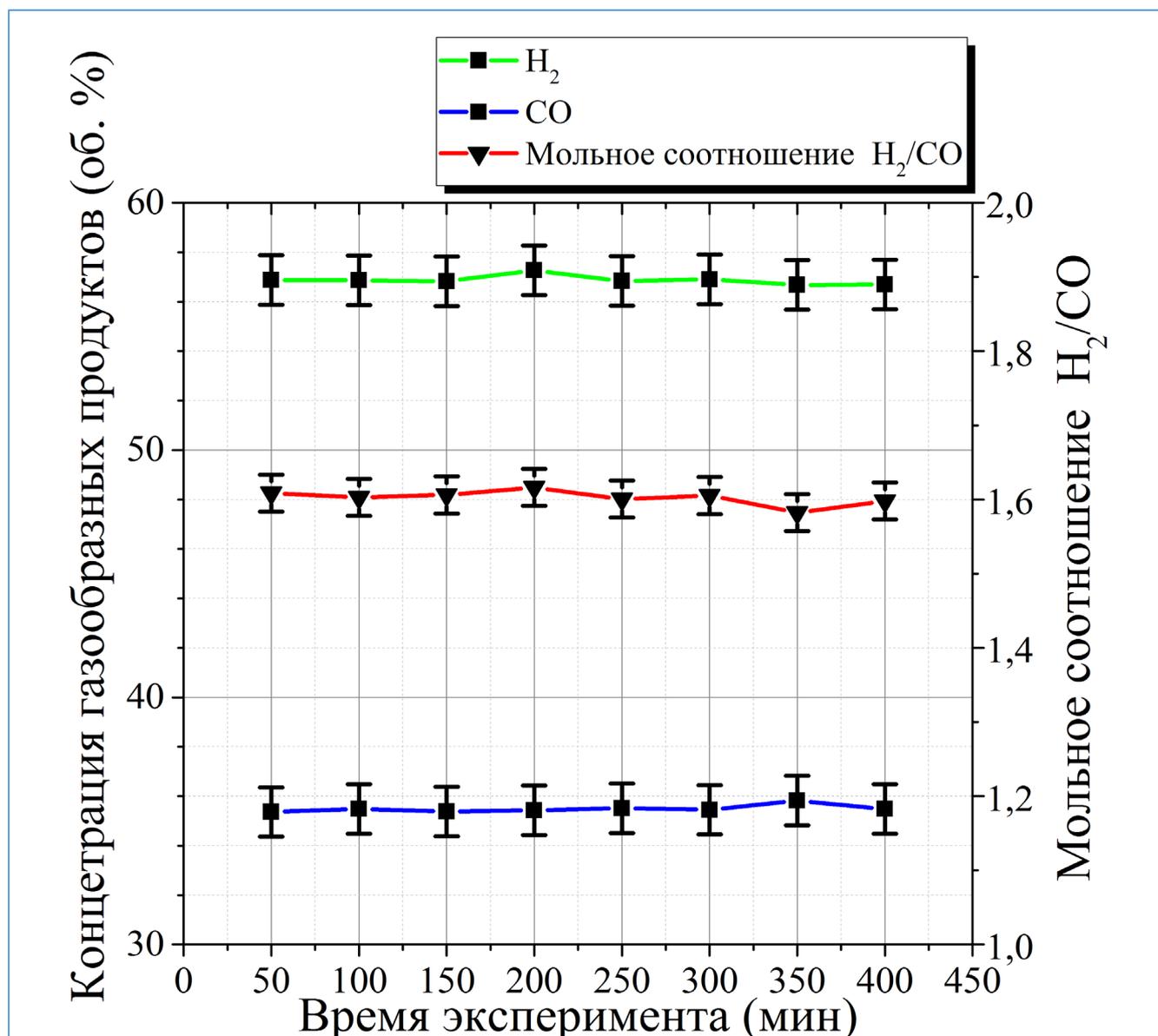


Рисунок 3.10. Зависимость соотношения объемных концентраций  $H_2/CO$  от времени эксперимента в процессе парциального окисления. Экспериментальные точки соединены прямыми линиями для наглядности.

Если рассмотреть более детально приведенный на рис. 3.11 компонентный состав газовых продуктов процесса  $POX$ , то видно, что достигается конверсия кислорода  $\sim 99,99$  об. %, остаточное содержание метана не превышает 3,00 об. %, а

концентрация диоксида углерода составляет около 3,90 об. %. Низкое содержание диоксида углерода позволяет уменьшить экономические затраты на очистку синтез-газа для его дальнейшей переработки. Содержание азота в газовых продуктах обусловлено составом используемого ПГ (см. табл. 2.2) и наличием азотной метки, необходимой для сведения материального баланса.

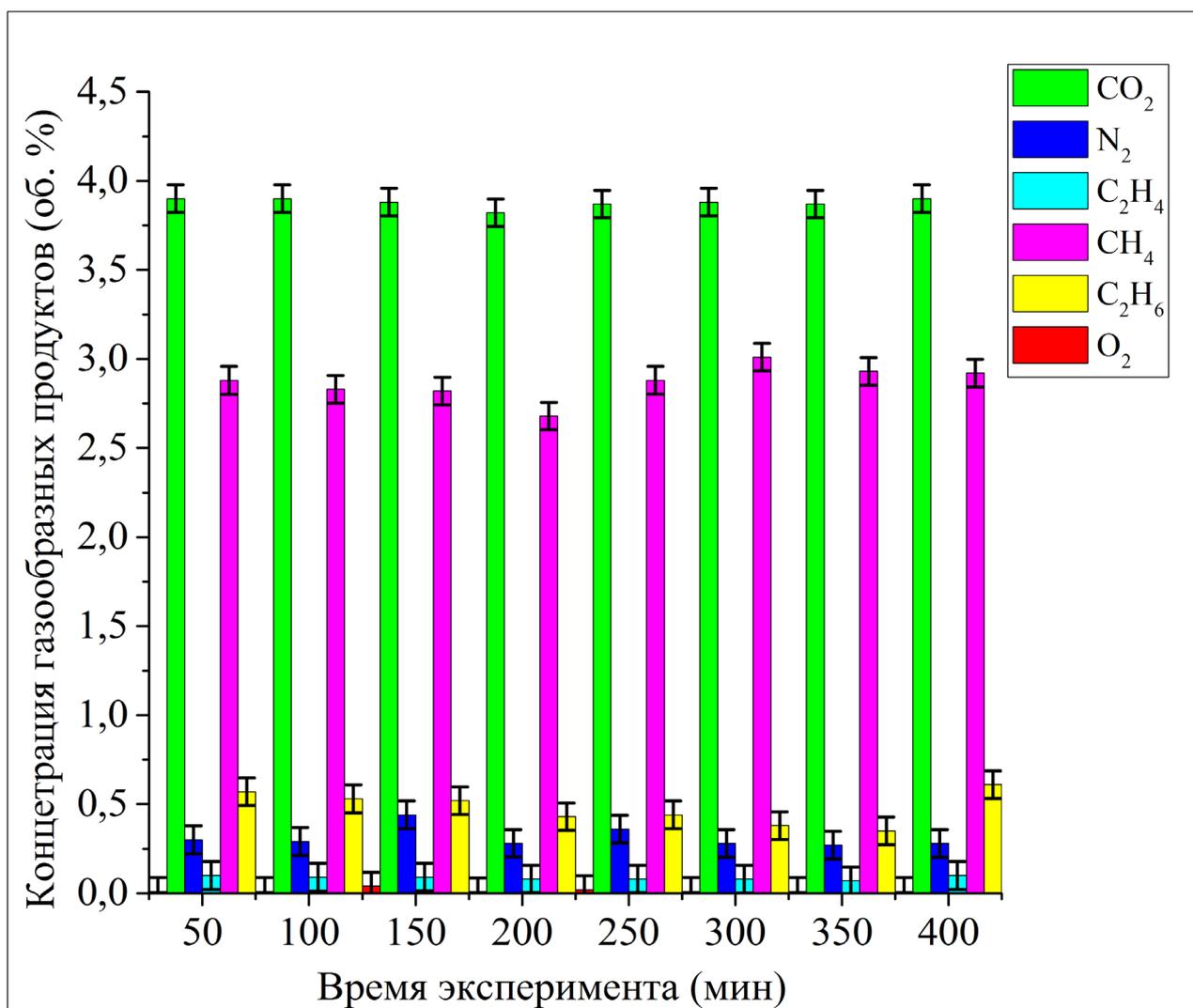


Рисунок 3.11. Изменение состава газовых продуктов, кроме N<sub>2</sub> и CO, от времени эксперимента в процессе парциального окисления.

Анализируя состав газовых продуктов процесса РОХ ПГ, можно сделать вывод о том, что он не полностью соответствует требованиям, предъявляемым для синтеза ФТ или метанола, можно отметить низкое содержание водорода. Данный недостаток может быть компенсирован РКВГ (1.2), что было в том числе

подтверждено экспериментами по оценке влияния сатурации УС парами воды на соотношение  $H_2/CO$  в процессе РОХ, а также коммерчески реализованными технологиями [37]. Таким образом, разработка и настройка процесса РОХ ПГ для стабильного, одновременного получения синтез-газа и твердых углеродных продуктов в рамках данной работы была завершена.

### **3.1.2 Модернизация технологической схемы процесса парциального окисления для сбора углерода с луковичной структурой**

Для того, чтобы обеспечить стабильную работу процесса РОХ с разделением продуктов и отводом УЛС, необходимо было решить ряд технологических проблем, связанных с физической природой собираемого материала. Во-первых, выраженная гидрофобность углеродных частиц не позволяла выводить их из процесса вместе с водой, являющейся продуктом реакции РОХ. Во-вторых, частицы УЛС, которые не успели агломерировать, являются высокодисперсной фазой, что способствовало их проскоку, вместе с потоком синтез-газа, в линию отходящих газов, что дополнительно осложняло сбор УЛС. Для решения данных проблем был рассчитан и изготовлен скруббер Вентури, с углом развертки  $120^\circ$ , основной задачей которого было смачивать мелкодисперсные частицы УЛС, что позволило осуществлять его сбор в сборнике сажи (см. рис. 2.6). Эскиз скруббера представлен на рис. 3.12.

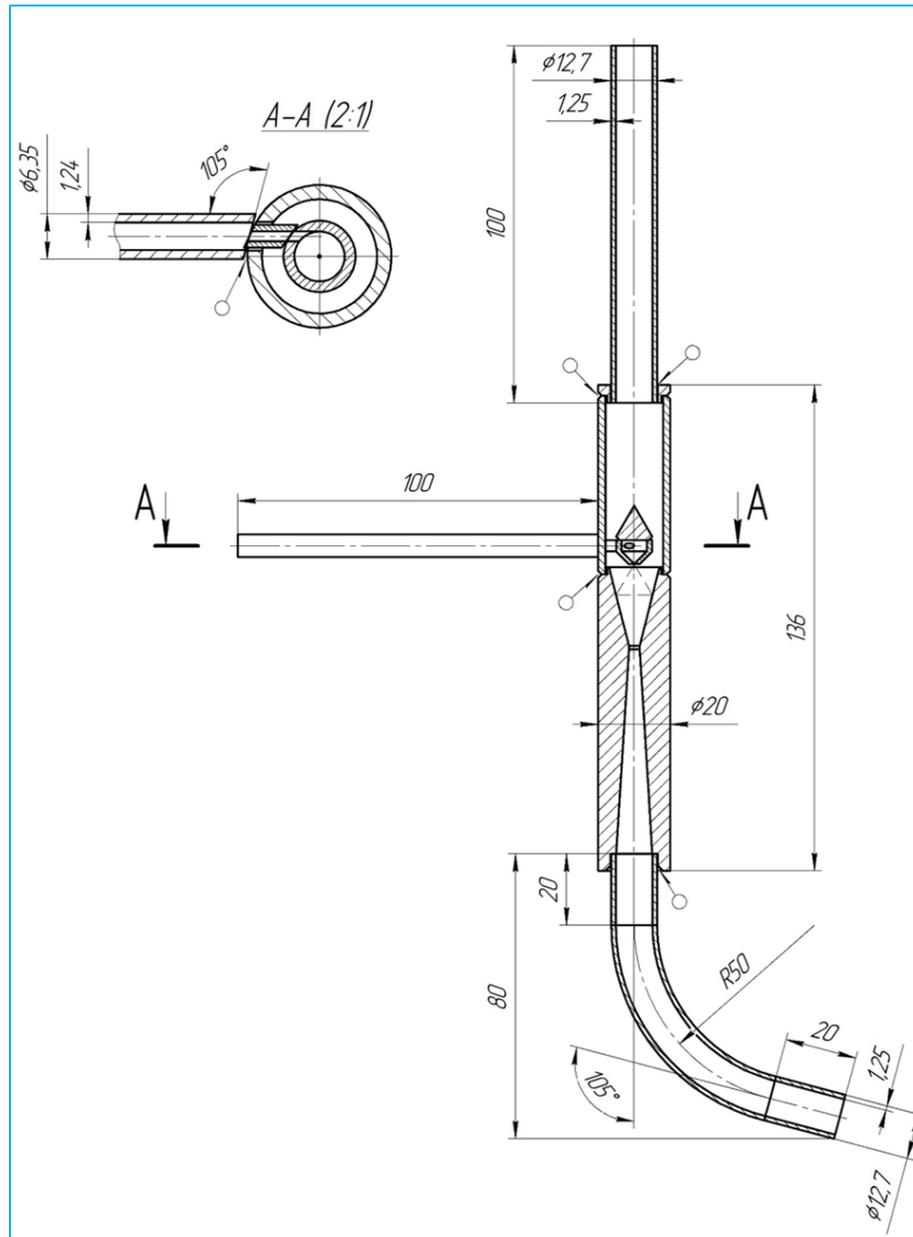


Рисунок 3.12. Сборочный эскиз скруббера Вентури с углом развертки  $120^\circ$  для смачивания углерода с луковичной структурой.

Сбор УЛС осуществлялся непосредственно в процессе работы установки РОХ. Согласно модернизированной принципиальной схеме, приведенной на рис. 2.6. В емкости для сбора твердых углеродных продуктов, установленной по ходу движения среды после скруббера, смоченный водой УЛС сепарировался от газообразных продуктов. Далее УЛС отфильтровывался на марлевом фильтре. Отфильтрованный углеродный материал высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч.

### 3.2 Влияние линейной скорости потока на получение основных продуктов процесса

Для оценки влияния линейной скорости на получение основных продуктов процесса были проведены испытания по изменению параметров камеры горения с целью регулировки линейной скорости потока.

Расчет линейной скорости газа на выходе из сопла производился с учетом порозности слоя засыпки, составляющей 0,26. Объемная скорость сырьевых потоков, как и мольное соотношение ПГ/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1,73/1,30/0,10 в проведенных экспериментах были постоянными, азот присутствовал как компонент ПГ и маркер для расчёта материального баланса. Сводные данные по расчетным скоростям на выходе из сопла и в камере горения в зависимости от диаметра реакторной трубы даны в табл. 3.3.

Таблица 3.3. Линейные и объемные скорости потоков в зависимости от диаметра камеры горения и температуры.

		Скорость потока в камере горения			Скорость потока на выходе из сопла		
d, мм	t, К	S, м <sup>2</sup>	Q, м <sup>3</sup> /ч	V, м/с	S, м <sup>2</sup>	Q, м <sup>3</sup> /ч	V, м/с
25	273,15	0,000491	4,00	2,26	0,000023	3,10	37,01
	293,15		4,29	2,43		3,33	39,71
	323,15		4,73	2,68		3,67	43,78
	373,15		5,46	3,09		<b>4,23</b>	<b>50,55</b>
	<b>1473,15</b>		<b>21,57</b>	<b>12,21</b>		14,45	172,48
	1673,15		24,5	13,87		18,99	226,67
53	273,15	0,002205	4,00	0,50	0,000023	3,10	37,01
	293,15		4,29	0,54		3,33	39,71
	323,15		4,73	0,60		3,67	43,78
	373,15		5,46	0,69		4,23	50,55
	1473,15		18,64	2,35		14,45	172,48
	<b>1673,15</b>		<b>24,5</b>	<b>3,09</b>		18,99	226,67

где S – площадь поперечного сечения; Q – объемный расход; V – линейная скорость потока, t – температура в камере горения.

Варьируя диаметр камеры горения, удалось повлиять на состав газовых продуктов процесса РОХ и производительность по УЛС. При диаметре реакторной трубы в 53 мм мольное соотношение H<sub>2</sub>/CO в полученном синтез-газе составляет

1,70, а при диаметре камеры горения в 25 мм, оно составляет 1,60. Расчетные линейные скорости потока, приведенные к температурам 1200 и 1400°C, для камер 25 и 53 мм составляют 12,21 и 3,09 м/с соответственно. Такие скорости потока позволяют оценить время пребывания газа в реакционной зоне реактора, для камеры с диаметром 25 мм это время составляет – 35,0 мс, а при диаметре камеры 53 мм - 139,3 мс.

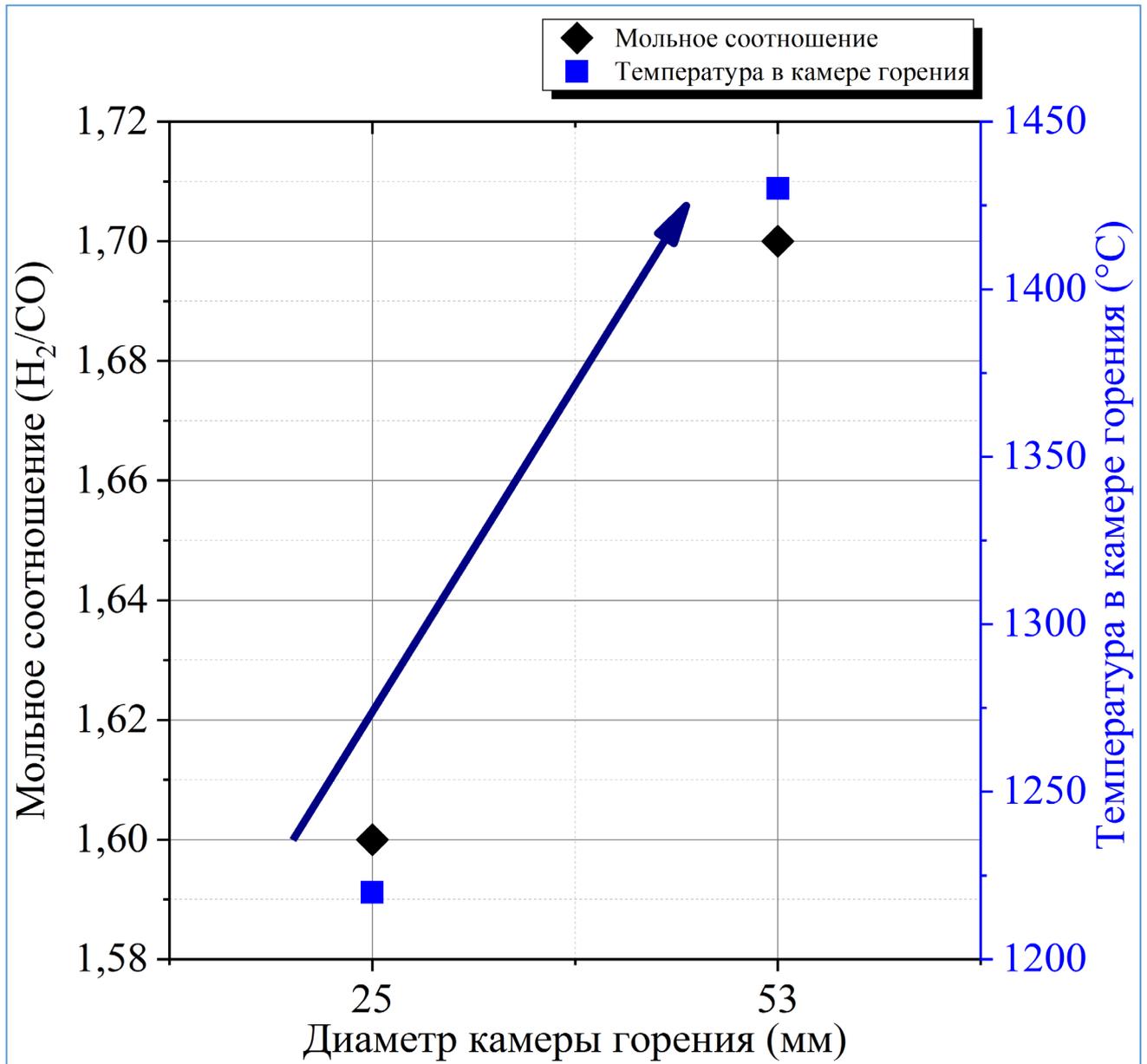


Рисунок 3.13. Влияние диаметра камеры горения на мольное соотношение  $H_2/CO$  и температуру. Синяя стрелка приведена для наглядности тренда.

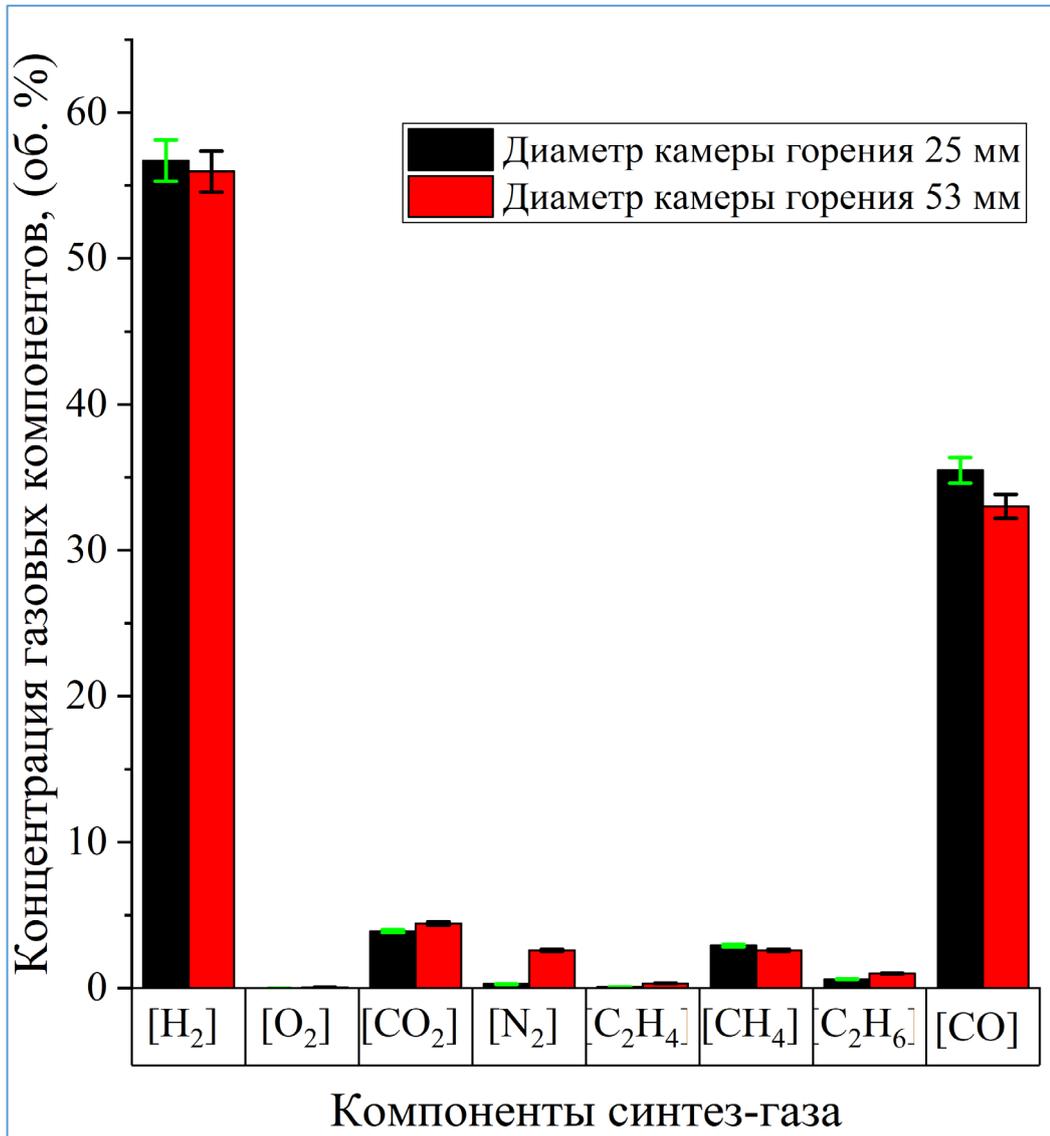


Рисунок 3.14. Компонентный состав синтез-газа в процессе парциального окисления при диаметрах камеры горения 25 и 53 мм.

Из анализа данных, приведенных на рис 3.13 и рис. 3.14 видно, что при увеличении диаметра трубы с 25 до 53 мм, растет мольное соотношение  $H_2/CO$  в полученном синтез-газе, что согласуется с большим выходом УЛС, поскольку  $CO$  расходуется согласно реакции диспропорционирования, на образованием элементарного углерода, который с ростом времени контакта при температурах более  $1400^\circ C$  в водородной среде, подвергается процессу графитизации и последующему структурированию в квази-сферические кластеры УЛС. Состав синтез-газа и количество образовавшегося в ходе синтеза УЛС также изменялись в зависимости от диаметра камеры горения. Следует отметить, что при диаметре

камеры горения 25 мм идет сильный радиальный отвод тепла по длине реактора, а изотермическая зона таким образом уменьшается, что приводит к преждевременному обрыву радикально-цепных реакций и к образованию аморфных углеродных депозитов, которые не успевают структурироваться при низких температурах и высоких линейных скоростях. Увеличение диаметра камеры горения позволило увеличить температуру в зоне конверсии от 1220 до 1430°C, сохранить геометрию пламени и, таким образом, обеспечить необходимую температуру, необходимую для одновременного получения УЛС и синтез-газа. В результате, уменьшение линейной скорости потока в процессе РОХ за счет увеличения диаметра камеры горения способствует образованию УЛС и обеспечивает стабильное получение синтез-газа.

### 3.3 Влияние мольного соотношения кислород/природный газ на основные параметры процесса получения углерода с луковичной структурой

Из литературы известно, что концентрация кислорода в сырьевой газовой смеси напрямую влияет на образование углерода в процессах горения [23,174]. Для того, чтобы оценить влияние концентрации кислорода на получение УЛС и состав синтез-газа в стабильном режиме, были проведены эксперименты с мольными соотношением  $O_2/ПГ$ , которое изменяли в интервале 0,650-0,750 с шагом в 0,025.

В табл. 3.4 приведены условия проведения экспериментов, необходимые для оценки влияния кислорода на формирование основных продуктов процесса.

Таблица 3.4. Условия экспериментов для оценки влияния кислорода на формирование основных продуктов процесса.

Расход сырьевых газов $O_2/ПГ/N_2$ , м <sup>3</sup> /ч	Мольное соотношение $O_2/ПГ$	Температура в камере горения, °С
1,3/1,73/0,1	0,650	1360
	0,675	1526
	0,700	1526
	0,725	1535
	0,750	1570

Выбор данного интервала соотношений  $O_2/ПГ$  обусловлен тем, что за его пределами стабильное получение синтез-газа нужного мольного соотношения не

достигалось. При мольных соотношениях  $O_2/ПГ > 0,75$ , мольное соотношение  $H_2/CO$  уменьшалось до значений ниже 1,4 - 1,5, а количество образующегося УЛС было минимальным. При таких параметрах сырьевой смеси режим работы процесса смещался в сторону полного окисления, а не РОХ. В результате, в газовых продуктах реакции РОХ было обнаружено большое количество  $CO_2$  (более 20 об. %). При уменьшении мольного соотношения сырьевых газов до значений менее чем 0,65, происходило образование избыточного количества углеродного депозита в камере горения. В связи с этим температура в реакторной зоне опускалась ниже  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ , а стабильный режим процесса в не достигался.

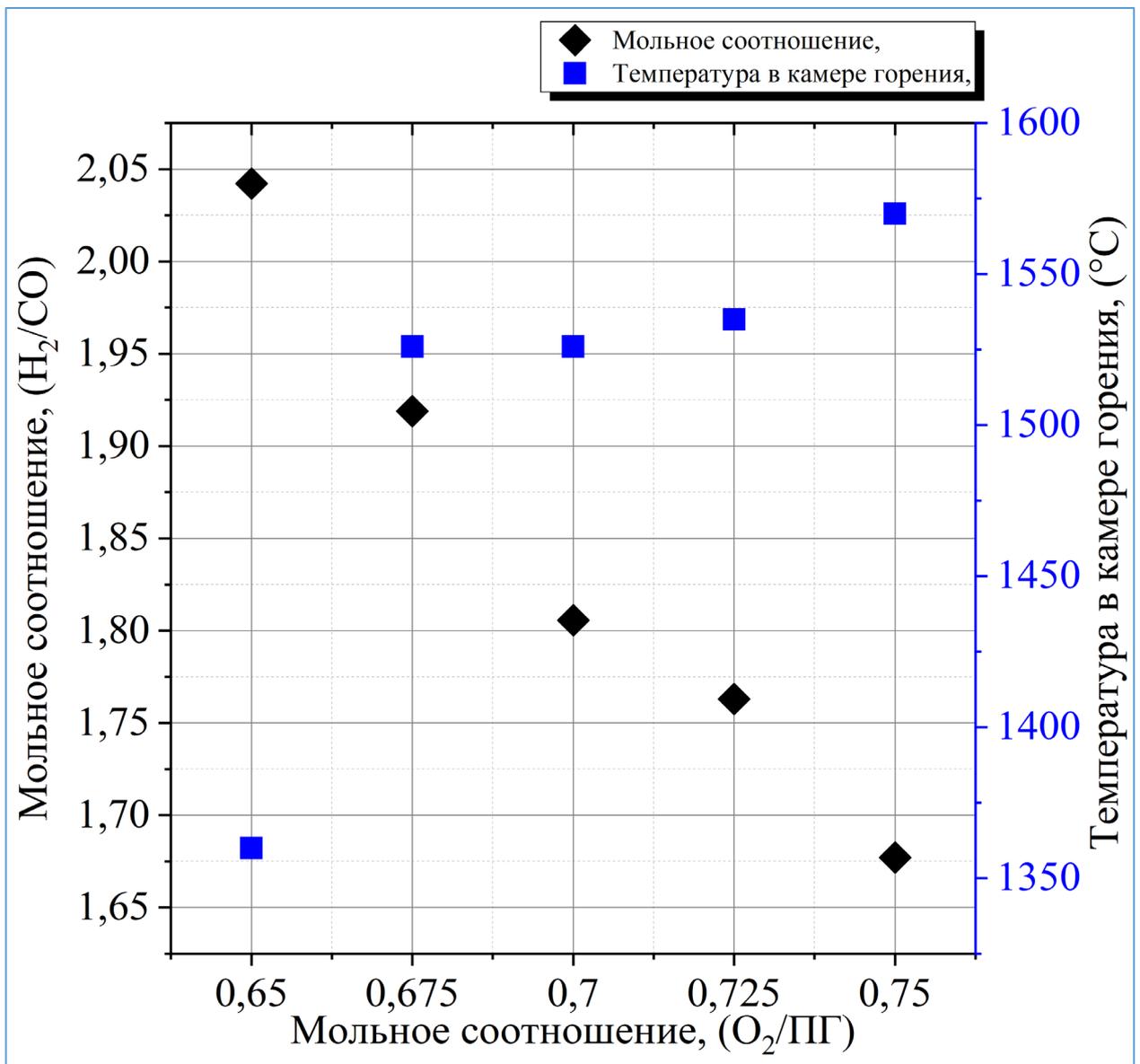


Рисунок 3.15. Влияние мольного соотношения  $O_2/ПГ$  на температуру в камере горения и мольное соотношение  $H_2/CO$ .

На рис. 3.15 представлено влияние мольного соотношения сырьевых газов  $O_2/ПГ$  на мольное соотношение  $H_2/CO$  в полученном синтез-газе и температуру в зоне конверсии сырья. Видно, что с увеличением концентрации кислорода растет температура в камере горения. Так, при сравнении граничных мольных соотношений сырьевых газов, можно видеть, что разница в температурных режимах составляет  $210^\circ C$ . Одновременно с ростом температуры отмечается снижение мольного соотношения  $H_2/CO$ . Исходя из данных по рис. 3.15 и табл. 3.6 можно заключить, что конкурирующие процессы зародышеобразования и окисления первичных частиц углерода при переходе от мольного соотношения сырьевых газов 0,675 до 0,650, в большей мере смещаются в сторону образования углеродных агломератов с последующим развитием поверхности. Подробнее эти аспекты будут обсуждаться в разделе 3.4. Также можно наблюдать уменьшение температуры на величину  $148^\circ C$  при сравнении результатов экспериментов, проведенных при мольных соотношениях  $O_2/ПГ$  0,650 и 0,675. Возможно, этот эффект наблюдался из-за того, что образовывалось большое количество сажевых зародышей, на окисление которых расходовались доступные окислительные радикалы, например, гидроксильные. Если рассматривать компонентный состав полученного синтез-газа при разных условиях (см. рис. 3.16), то основным фактором, влияющим на изменение мольного соотношения  $H_2/CO$ , является конверсия  $CO$ .

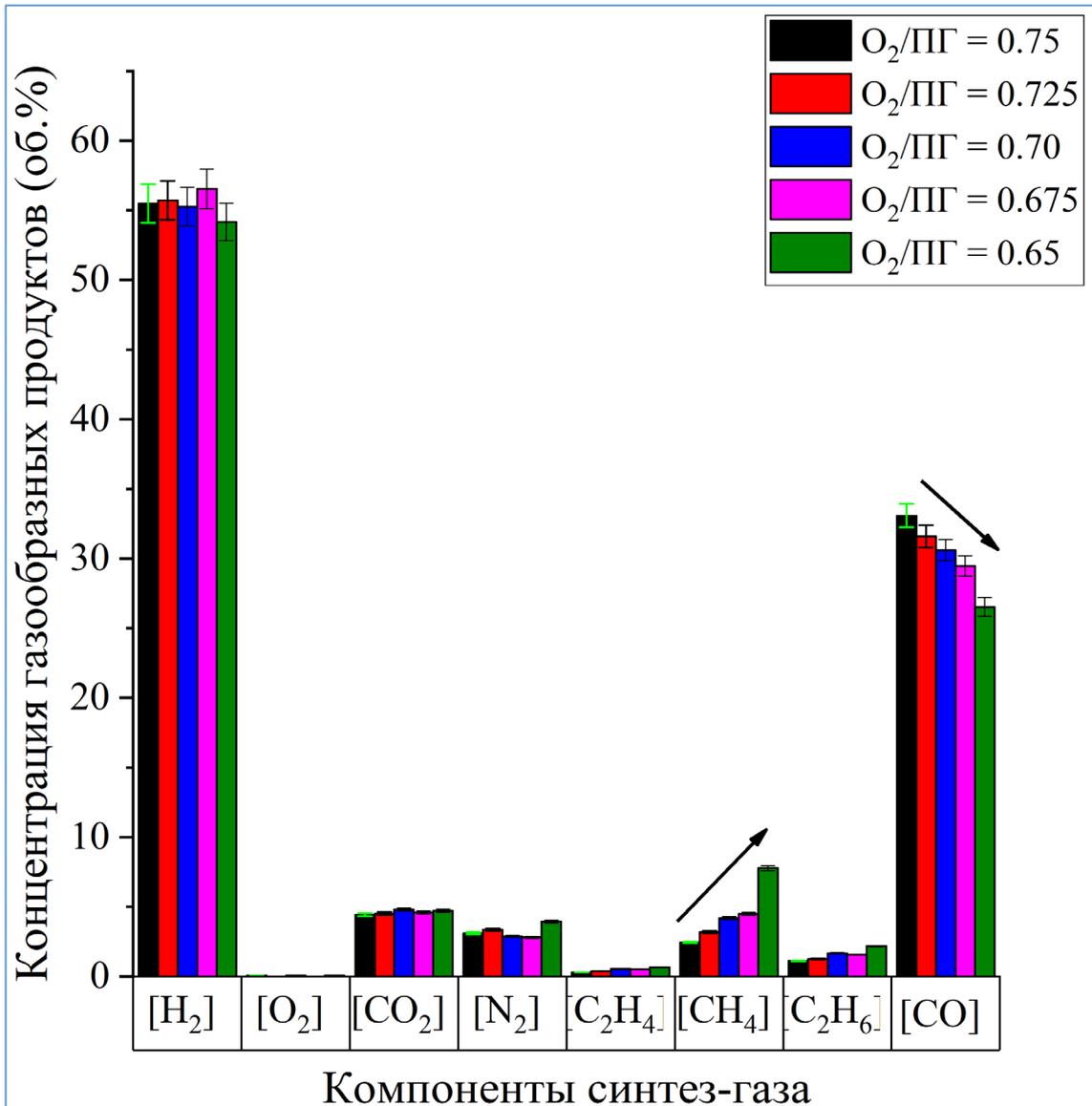


Рисунок 3.16. Влияние мольного соотношения  $O_2/ПГ$  на состав синтез-газа.

При соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$ , концентрация  $CO$  в газовых продуктах составляет всего 26,52 об. %, а увеличение концентрации кислорода в исходной смеси до мольного соотношения  $O_2/ПГ = 0,75$  способствовало снижению конверсии  $CO$ , поэтому в синтез-газе, полученном при таких условиях, концентрация  $CO$  возростала до 33,08 об. %. Остаточное содержание метана в газовых продуктах увеличивалось с уменьшением температуры в процессе  $POX$ , - соответственно, чем больше концентрация кислорода в сырьевой смеси, тем больше конверсия метана. Таким образом, остаточное содержание метана при мольных соотношениях  $O_2/ПГ = 0,65$  и  $0,75$  составляло 7,77 и 2,45 об. % соответственно. В результате, при уменьшении количества кислорода в процессе

РОХ на 13,30 об. % конверсия метана уменьшается почти в 3 раза. Стоит отметить, что остаточное содержание кислорода во всех экспериментах не превышало 0,05 об. %. Азот в экспериментах использовался в качестве метки для расчетов объемного расхода полученного синтез-газа и сведения материального баланса процесса. Концентрация диоксида углерода в проведенных экспериментах не превышала 5 об. % и находилась в интервале от 4,43 до 4,80 об. %, в то время, как остаточное содержание этана уменьшалось с увеличением количества кислорода в сырьевой смеси с 2,18 об. % при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$  до 1,11 об. % при  $O_2/ПГ = 0,75$ .

Для более детальной оценки влияния мольного соотношения  $O_2/ПГ$  на формирование УЛС и состав синтез-газа, были рассчитаны материальные балансы процесса РОХ. В табл. 3.5 в качестве примера приведен материальный баланс установки при работе в режиме РОХ с мольным соотношением сырьевых газов  $O_2/ПГ = 0,75$ .

Таблица 3.5. Материальный баланс установки при работе в режиме парциального окисления с мольным соотношением сырьевых газов  $O_2/ПГ = 0,75$ .

	Σ вход	Σ выход						
V, л/ч	3138,0	3982,8				Азотная метка		
V <sub>H2O собр.</sub> , МЛ		800,00				1,27		
Входящие газы								
	об. %	г	г (С)	г (Н)	г (О)	Баланс Н	0,155%	
CH <sub>4</sub>	52,64	1179,95	884,96	294,99		Баланс С	-6,260%	
CO <sub>2</sub>	0,090	5,55	1,51		4,03	Баланс О	1,480%	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,524	64,05	51,24	12,81		Общий	-1,430%	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,527	32,50	26,59	5,91		Соотношение H <sub>2</sub> /CO	1,70	
Σ C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,104	8,44	6,99	1,46				
Σ C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,016	1,57	1,31	0,26				
O <sub>2</sub>	41,800	1873,83			1873,83			
N <sub>2</sub>	3,300	147,93						
Σ	100,00	3313,82	972,60	315,42	1877,87			
Продукты реакции								
CO сдувка	33,01	1643,42	704,32		939,10			
O <sub>2</sub>	0,05	2,84			2,84			
H <sub>2</sub> сдувка	55,96	199,00		199,00				
N <sub>2</sub> сдувка	2,60	129,44						
CH <sub>4</sub> сдувка	2,60	73,97	55,48	18,49				
CO <sub>2</sub> сдувка	4,44	347,36	94,73		252,63			
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> сдувка	0,33	16,43	14,08	2,35				
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> сдувка	1,01	53,88	43,10	7,18				
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> сдувка	0,00	0,00	0,00	0,00				
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> сдувка	0,00	0,00	0,00	0,00				
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> сдувка	0,00	0,00	0,00	0,00				
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> сдувка	0,00	0,00	0,00	0,00				
Σ	100,00							
H <sub>2</sub> O		800,00		88,89	711,11			
Σ		3266,34	911,72	315,91	1905,68			
Небаланс по массе			60,88	-0,49	-27,81			

Из этого материального баланса видно, что расхождение массового баланса по углероду составляет 6,26 масс. %, что эквивалентно производительности по чистому углероду, которая составляет 60,88 г/ч. В табл. 3.6 приведены

сравнительные данные по количеству углерода согласно материальному балансу и фактически собранному за время эксперимента материалу. Для корректной оценки результатов были проведены эксперименты в течение 100 мин каждый, - поэтому, согласно материальному балансу, масса углерода должна была составлять 101,06 г. В свою очередь, 20,41 г углерода – это потери, которые не удалось вывести из процесса. Тогда фактически собранная масса углерода составляла 80,65 г, а масса углерода, образовавшегося в камере горения - 28,20 г. Морфология углерода из камеры горения, как видно из рис. 3.7А, представлена графитоподобным углеродом. В результате, суммарная масса УЛС выведенного из процесса, составляет 52,45 г за 100 минут, что соответствует производительности 31,47 г/ч при мольном соотношении сырьевых газов  $O_2/ПГ = 0,75$ . Для остальных условий ведения процесса также был проведен подобный расчет.

Таблица 3.6. Количество собранного углерода в течение 100 минут в процессе парциального окисления при различных мольных соотношениях  $O_2/ПГ$ .

Мольное соотношение $O_2/ПГ$	Масса полученного углерода, согласно материальному балансу, г	Фактически собранная масса углерода, г	Потери $\Delta$ ( $C_{\text{мат.}} - C_{\text{факт.}}$ ), г	Фактически собранная масса углерода в реакторной трубе, г	Фактически собранная масса УЛС, г	Производительность процесса РОХ по УЛС с 1 н.м <sup>3</sup> /ч ПГ, г/ч
0,65	302,25	240,30	61,95	57,00	183,30	63,57
0,675	278,14	221,10	57,04	51,5	169,60	58,82
0,7	186,86	159,60	27,26	49,8	109,80	38,08
0,725	119,68	111,10	8,58	44,3	66,80	23,17
0,75	101,06	80,65	20,41	28,2	52,45	18,19

В среднем, потери по углероду составляли ~20 масс. %. Это масса углерода, которую уносило с потоком газообразных продуктов в линию отходящих газов, а также потери при сборе твердого углеродного продукта. Баланс по воде замерялся фактически, путем вычета потока воды, подаваемой в систему для смачивания УЛС через скруббер Вентури. Общий небаланс по материальному балансу установки в режиме РОХ на основе данных газовой хроматографии составлял от 1 до 4 масс. %.

Таким образом производительность установки РОХ ПГ по УЛС составляла от 30 до 110 г/ч, в зависимости от мольного соотношения сырьевых газов  $O_2/ПГ$ . В

результате, изменение мольного соотношения оказывало значительное влияние на состав газообразных и твердых углеродных продуктов. Изменение мольного соотношения  $O_2/ПГ$  в процессе РОХ интервале от 0,65 до 0,75 позволяет регулировать состав синтез-газа для достижения нужного мольного соотношения  $H_2/CO$  от 1,68 до 2,04 с концентрацией диоксида углерода менее 5 об. %. При этом наиболее оптимальными мольными соотношениями для сырьевых газов являются  $O_2/ПГ = 0,70 - 0,75$ , в таком режиме работы обеспечивалась наибольшая конверсия УС и достигался оптимальный состав синтез-газа с одновременным выходом УЛС от 30 до 65 г/ч с 1,73 н.м<sup>3</sup>/ч ПГ. Приведенная производительность процесса по УЛС на кубометр ПГ составляет от 18,19 до 63,57 г/ч.

### **3.4 Исследование свойств углерода с луковичной структурой**

В данном разделе приведены результаты исследования свойств УЛС.

Методом ТГА была определена ТС образцов УЛС, полученных при различных условиях синтеза. Применяли скорость нагрева 10°C/мин (до максимальной температуры 800°C) в токе сухого воздуха, в ходе исследований была использована ячейка ДТА. На рис. 3.17 представлены результаты ТГА в атмосфере сухого воздуха, из которых видно, что в зависимости от условий синтеза температурная устойчивость УЛС изменялась.

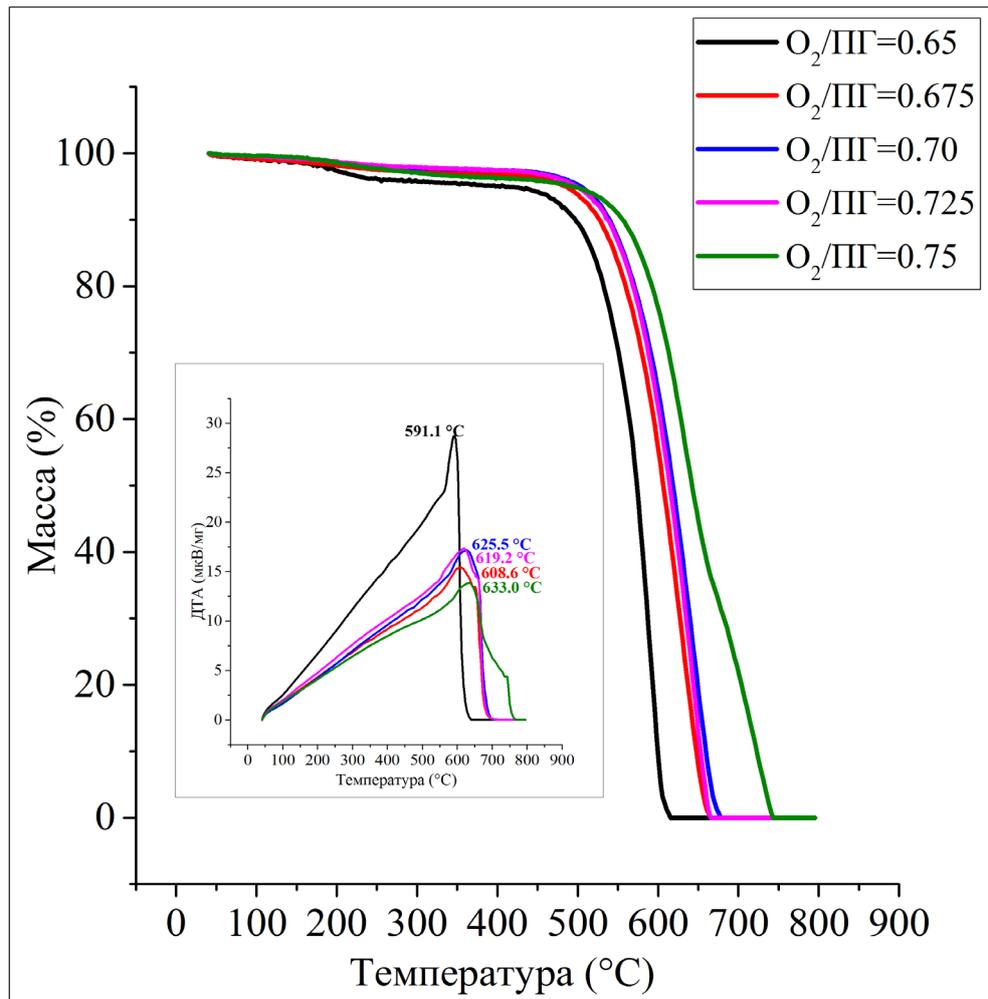


Рисунок 3.17. Результаты термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (вставленный график) углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления при различных мольных соотношениях сырьевых газов O<sub>2</sub>/ПГ.

Образцы углеродных наночастиц, полученные при мольном соотношении O<sub>2</sub>/ПГ = 0,75, демонстрировали наибольшую термическую стабильность, при этом согласно ДТА они демонстрировали наименьшую степень гомогенизации, в отличие от УЛС, полученного при мольных соотношениях O<sub>2</sub>/ПГ в интервале 0,650-0,725. В наночастицах, полученных при данных условиях, отмечалась относительно резкая потеря массы при температурах в интервале от 520 до 620°C, что свидетельствует о высокой степени гомогенизации полученного УЛС. Данный интервал температур, демонстрирующий ТС полученного материала, является характерным для УЛС, хотя этот показатель ниже, чем у графита, ТС которого составляет 775°C [117]. Так, для образца УЛС, полученного при соотношении O<sub>2</sub>/ПГ = 0,65, четко наблюдается область низкотемпературного окисления в

интервале от 200 до 500°C. В данном температурном интервале скорее всего протекало окисление различных органических соединений совместно с аморфным углеродом. С другой стороны, для образца УЛС, полученного при соотношении  $O_2/ПГ = 0,75$ , в интервале температур от 680 до 750°C наблюдается наличие устойчивой к окислению фазы углерода. Это может быть связано с образованием высоко графитированных структур при температурах около 1550°C. Таким образом, увеличение концентрации кислорода в сырьевой смеси приводит к большей термической стабильности УЛС на воздухе.

### 3.4.1 Изучение морфологии углерода с луковичной структурой

Образец УЛС, синтезированный в процессе РОХ, представляет собой порошок черного цвета. На рис. 3.18 представлено типичное изображение, полученное методом РЭМ, - видно, что образец состоит из агломератов, образующих кластеры из квази-сферических углеродных наночастиц. Видно, что такие наночастицы склонны образовывать большие кластеры.

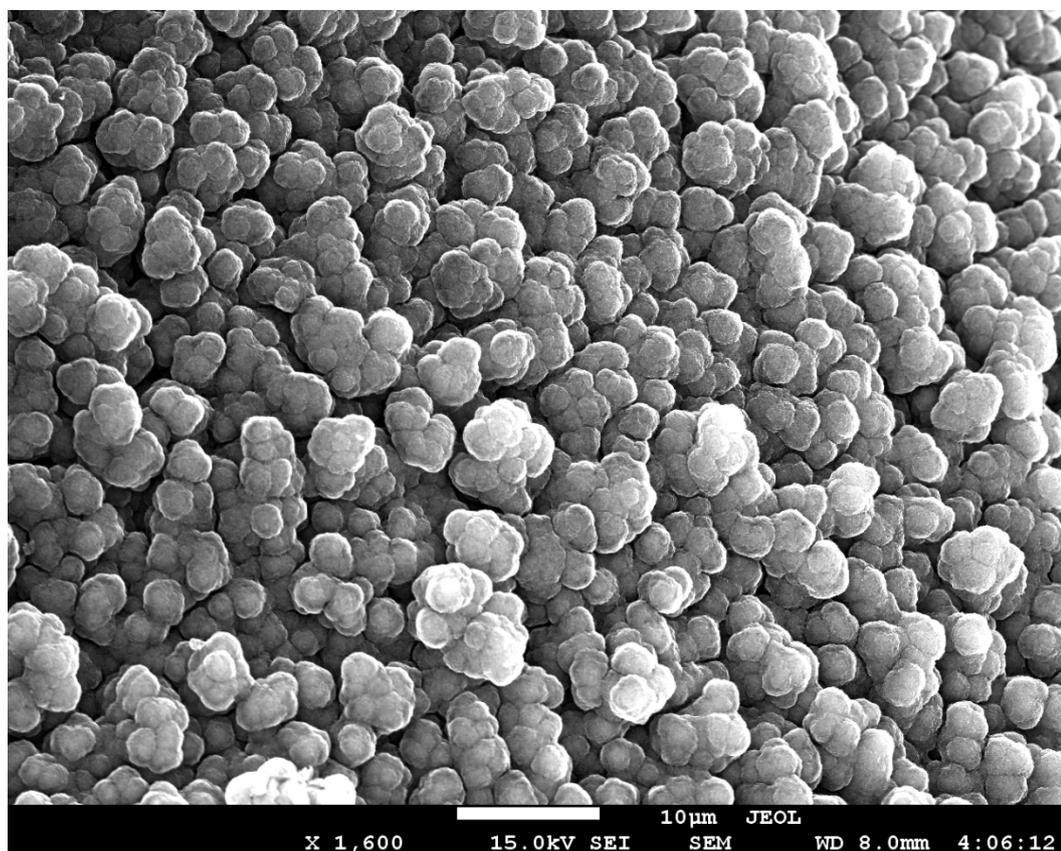


Рисунок 3.18. Типичное изображение РЭМ для полученного образца углерода с луковичной структурой.

Глобулярная структура свидетельствует о том, что формирование таких наночастиц происходит в газовой фазе, а не на поверхности реакторной трубы.

#### **3.4.1.1 Исследования углерода с луковичной структурой методом просвечивающей электронной микроскопии**

Для характеристики внутренней структуры УЛС использовался метод ПЭМ высокого разрешения. Исследования ПЭМ были проведены как для углеродных образцов, полученных непосредственно из установки в режиме РОХ при мольных соотношениях  $O_2/ПГ$  в интервале от 0,650 до 0,750 с шагом 0,025, так и для этих же образцов, отожженных на воздухе при температуре 320°C в течение 1 ч. Отжиг в атмосфере воздуха необходим для удаления возможных органических (в основном ПАУ) или аморфных образований, которые затрудняют структурный анализ. В дополнении к методу ПЭМ, для аттестации структуры УЛС были применены методы электронной дифракции и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС).

Обзор микрофотографий УЛС без предварительной обработки при различных условиях эксперимента, можно увидеть на рис. 3.19. На данных изображениях можно видеть характерную квази-сферическую структуру углеродных наночастиц. Размер отдельных луковиц составляет от 20 до 60 нм.

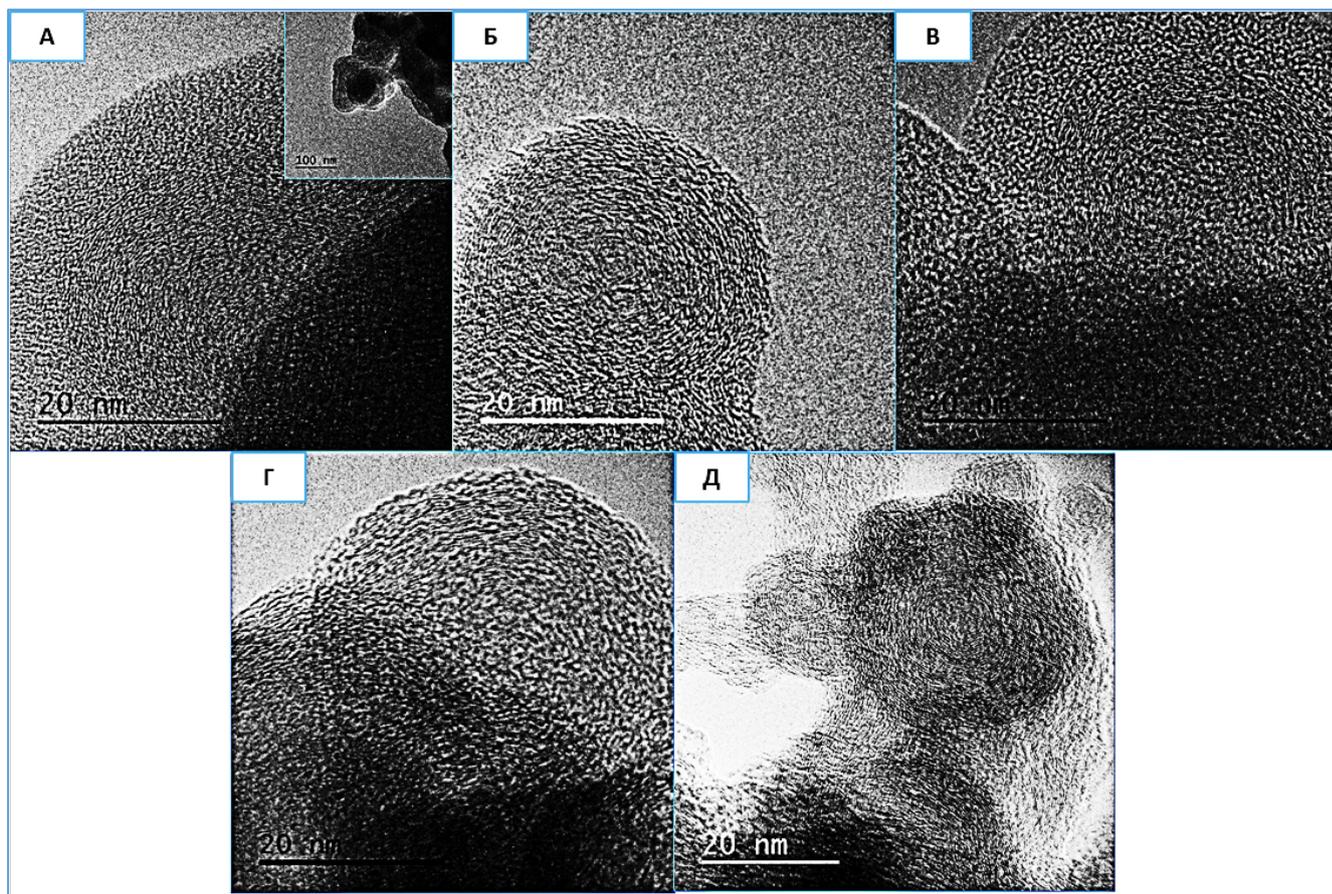


Рисунок 3.19. Изображения ПЭМ углерода с луковичной структурой, синтезированного в процессе частичного окисления при мольных соотношениях  $O_2/PPG$ : (А) = 0,65; (Б) = 0,675; (В) = 0,70; (Г) = 0,725; (Д) = 0,75.

На рис. 3.19А видно, что сферические частицы заключены в органическую оболочку, вследствие чего, внутренняя структура сферических частиц не может быть разрешена из-за диссипации электронного пучка. На микрофотографиях исходных образцов УЛС можно отметить наличие зигзагоподобных пересечений графеновых слоев, что может быть связано с наличием полиацетиленовых групп, ориентированных скорее всего в транс-изомеризации, т.к. полиацетилен в цис-изомеризации стабилен до температуры  $150^{\circ}C$  [175]. На рис 3.20 представлены микрофотографии ПЭМ высокого разрешения для образцов УЛС после отжига на воздухе при температуре  $320^{\circ}$  в течение 1 ч.

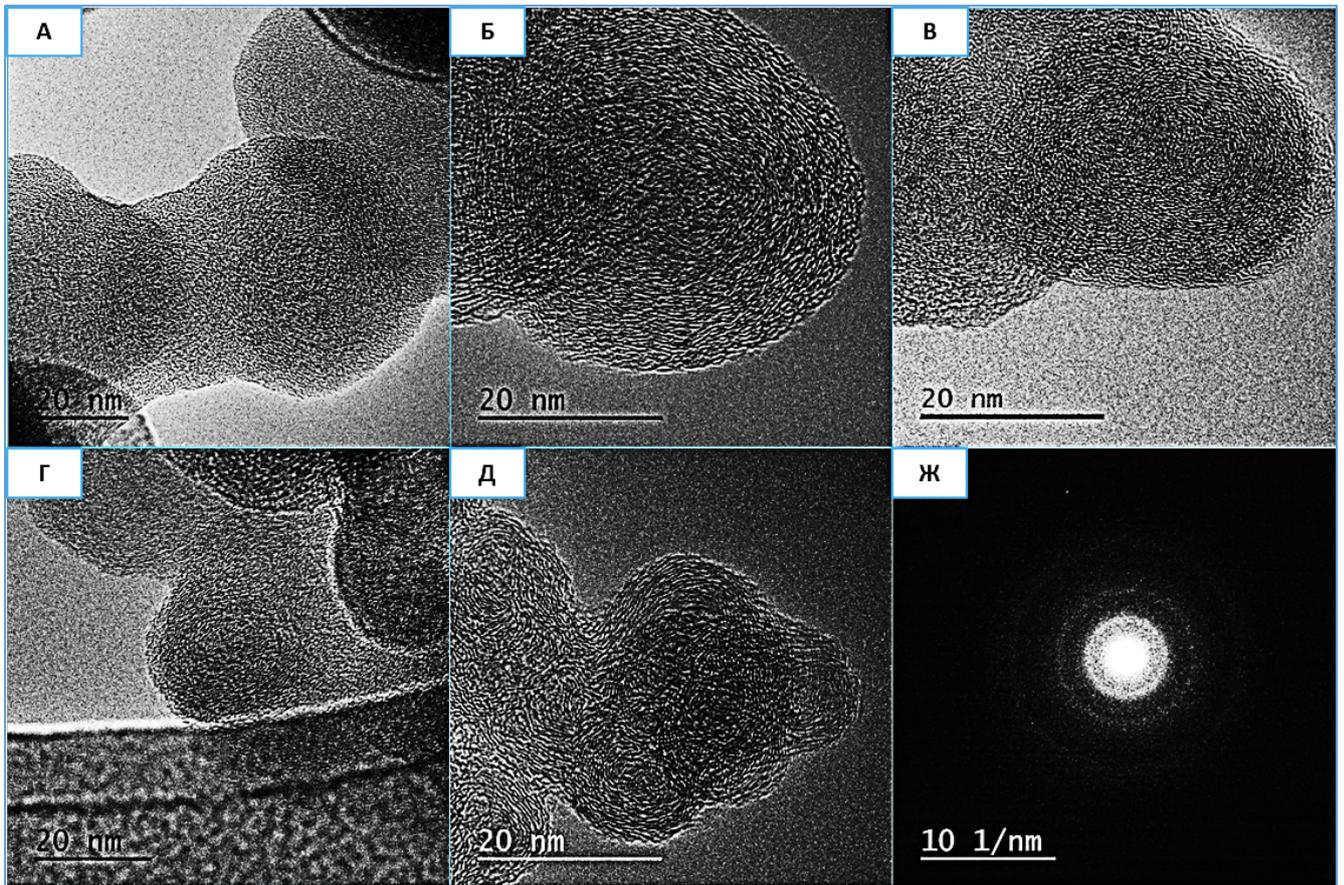


Рисунок 3.20. Изображения ПЭМ углерода с луковичной структурой, отожжённого на воздухе в течение 1 ч при температуре 320°C, который был синтезирован в процессе парциального окисления при мольных соотношениях  $O_2/ПГ$ : (А) = 0,650; (Б) = 0,675; (В) = 0,700; (Г) = 0,725; (Д) = 0,750. Типичная картина электронной дифракции для синтезированного углерода с луковичной структурой (Ж).

Отжиг образцов углеродных частиц на воздухе приводит к исчезновению органической оболочки, представленной на рис. 3.19А. Как видно из рис. 3.20А, у частиц, не заключенных в органическую оболочку, напоминающую ястык, проявляется внутренняя структура, состоящая из фрагментов графеновых плоскостей, которые формируют относительно симметричную луковичную структуру. Из анализа рис. 3.20 мы можем констатировать наличие нескольких ядер в частицах УЛС. Следует отметить, что чем выше мольное соотношение  $O_2/ПГ$ , тем больше центров зародышеобразования представлено в УЛС. Вследствие непрерывного расширения графеновых слоев, поглощаются другие, более мелкие частицы, что делает граничную область нанолуковиц почти неразличимой. Особенно хорошо это наблюдается на рис. 3.20Д. Высокая степень

графитизации наночастиц отмечается на всех изображениях ПЭМ, а неполиэдральная структура данных частиц подтверждается методом дифракции электронов (рис. 3.20Ж). Согласно данным, полученным методом ЭРС, УЛС представляет собой почти чистый углерод с примесью кислорода не более чем 3,5 масс. %. Расстояние между слоями графена, согласно данным ПЭМ, составляет ~ 0,35 нм.

Таким образом, при варьировании условий ведения процесса РОХ путем изменения мольного соотношения  $O_2/ПГ$  можно наблюдать рост температуры в зоне реакции с увеличением концентрации кислорода (см. табл. 3.4). В результате, повышение температуры промотирует образование множества центров зародышеобразования в УЛС. Похожие закономерности были также отмечены в работе [176]. Концентрическая многослойная графитовая оболочка, как особенность УЛС, наблюдается в наночастицах при всех рассмотренных условиях синтеза, наиболее структурированными при этом являются образцы, полученные при больших мольных соотношениях  $O_2/ПГ$ .

#### **3.4.1.2 Исследования углерода с луковичной структурой методом рентгенофазового анализа**

Для подтверждения кристаллической структуры УЛС были проведены исследования методом РФА. На рис. 3.21 представлены дифрактограммы сравнения УЛС и наноалмаза. Следует отметить пик с высокой интенсивностью на угле  $2\theta = 26,1^\circ$  и слабое отражение на угле  $2\theta = 43,8^\circ$ . Данные пики соответствуют кристаллографическим плоскостям (002) графита и (111) алмаза соответственно. Также в образцах нанолуковиц отмечаются другие пики, характерные для графитированных структур, - это отражения от кристаллографических плоскостей (100), (004) и (110), смещенные за счет искажений в кристаллической решетке вследствие хаотичного расположения гексагонов графита относительно друг друга [132,148,154].

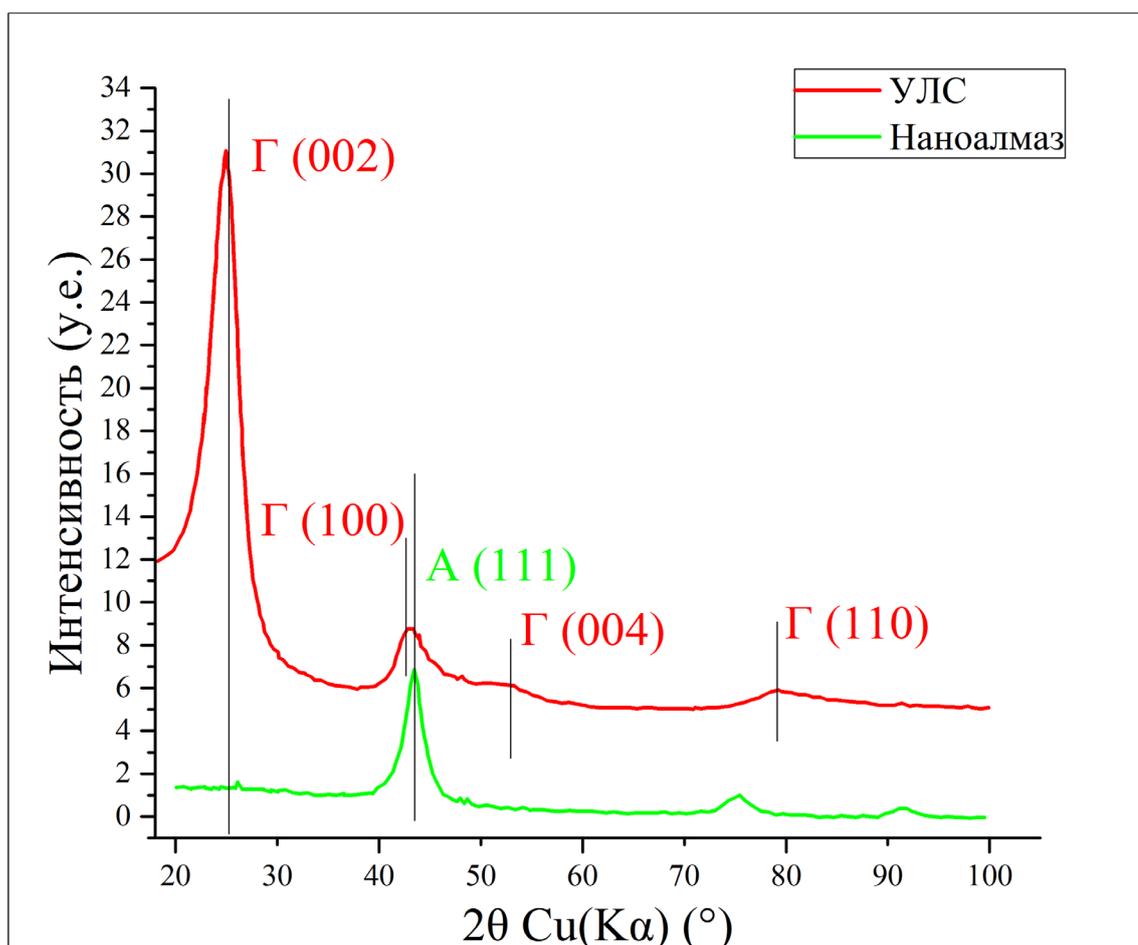


Рисунок 3.21. Характеристическая дифрактограмма углерода с луковичной структурой в сравнении с дифрактограммой наноалмаза.

Таким образом видно, что в образце содержится несовершенная фаза графита, а отражения, характерные для плоскости алмаза, являются достаточно слабыми. По формуле Брегга-Вульфа ( $2d\sin\theta = n\lambda$ ) расчетное межплоскостное расстояние составляет 0,341 нм. Следует отметить, что оно больше, чем у графита ( $d_{002}=0,335$  нм). Дифрактограмма УЛС, приведенная на рис. 3.21, является характерной для нанолуковиц с «регулярной» структурой [109,177]. Необходимо отметить, что большинство графитированных структур имеют схожую дифракционную картину, и только углеродные фазы, обладающие дальним порядком по всем осям (например, монокристаллический графит), показывают полный набор рефлексов. Из дифрактограммы также видно, что в образцах УЛС нет примесей металлов или других неорганических соединений, кроме углерода.

### 3.4.1.3 Исследования углерода с луковичной структурой методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

Спектроскопия КРС является эффективным и неразрушающим методом для определения идентификации валентных состояний и структурных параметров в углеродсодержащих материалах, таких, как графит или алмаз. Для графитированных структур характерно наличие двух широких пиков, максимумы которых соответствуют частотам  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  (называемый D пиком, соответствующим "неупорядоченным" углеродным структурам), и  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ , (известный как G пик, который соответствует графеновой плоскости как основному компоненту графитоподобных структур). При этом, в случае идеального монокристаллического графита или алмаза, на спектрах КРС имеется только один пик на волновых частотах 1582, или 1332  $\text{см}^{-1}$  соответственно. На рис. 3.22 представлены спектры КРС для УЛС, полученного непосредственно в процессе РОХ, в зависимости от условий синтеза. Спектры нормализованы по D пику около частоты сдвига 1350  $\text{см}^{-1}$ .

Спектры КРС УЛС, как и других графитированных структур, характеризуются пиками D и G, с волновыми числами  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1600 \text{ см}^{-1}$  соответственно. D пик относится к  $sp^2$ -гибридизованной фазе углерода, его максимум смещен по сравнению с максимумом пика для алмаза (1332  $\text{см}^{-1}$ ), что может быть связано с эффектом удержания фононов, проявляющимся в результате их серьезной абберации и неравномерного рассеяния на графеновых слоях [101]. Таким образом, D пик соответствует колебаниям связи в  $sp^2$ -гибридизованном углероде и проявляется за счет дефектов в кристаллической решетке. В свою очередь G пик мы наблюдаем за счет вибрации C-C связи в углеродных гексагонах. Пик G с центром около 1600  $\text{см}^{-1}$  также имеет сдвиг по частоте при сравнении с монокристаллическим графитом (1582  $\text{см}^{-1}$ ), что возможно связано с деформацией растяжения, возникающей в результате массивной абберации в графеновых слоях.

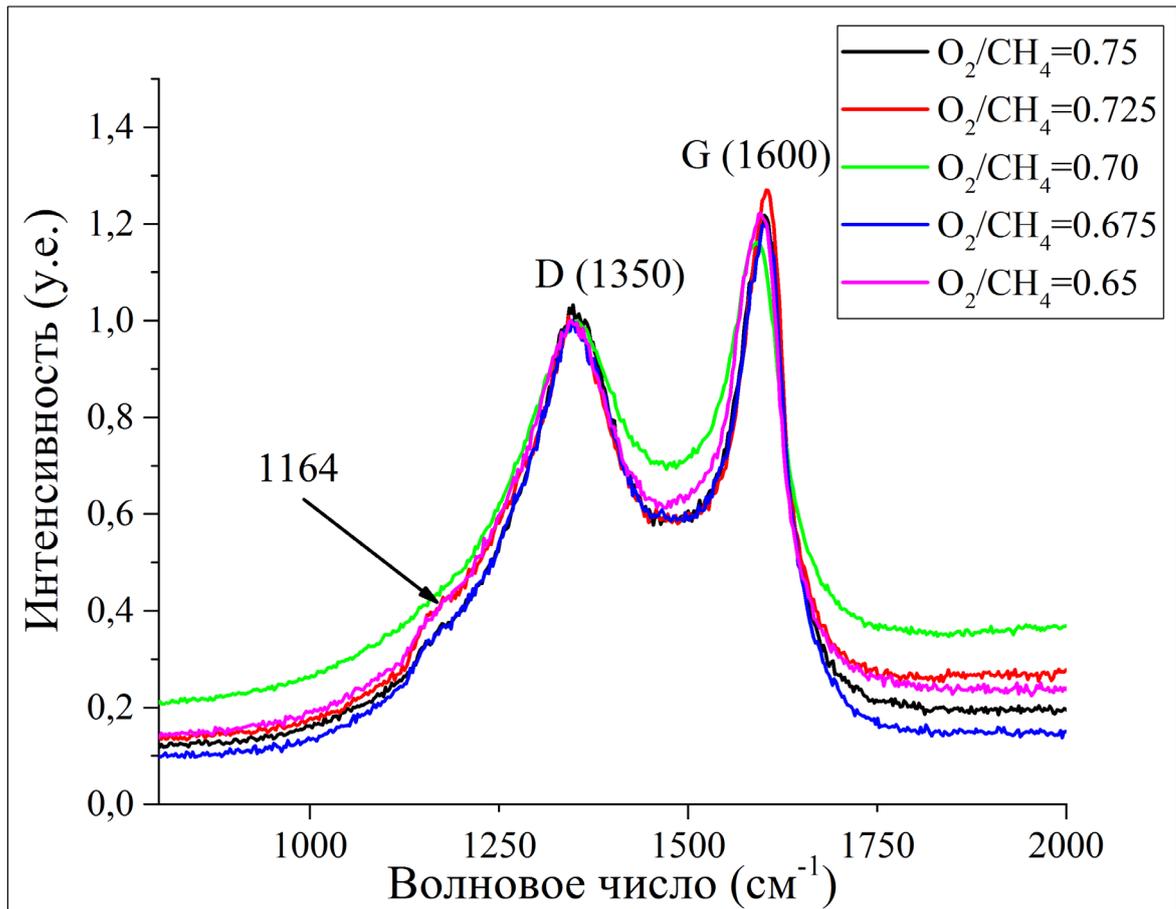


Рисунок 3.22. Спектры КРС для углерода с луковичной структурой, полученного непосредственно из процесса парциального окисления. Стрелкой отмечено «плечо» на частоте  $1164 \text{ см}^{-1}$ , которое может соответствовать транс-полиацетиленовым группам.

На рис. 3.22 стрелкой отмечено «плечо» с низкой интенсивностью на частоте  $1164 \text{ см}^{-1}$ , на розовой линии при мольном соотношении  $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,65$ , данный пик является характерным для таких структур как транс-полиацетилен (ТПА). Принято считать, что возникновение этого пика напрямую зависит от наличия зигзагоподобных краев в графеновых плоскостях. Вместе с пиком  $1164 \text{ см}^{-1}$  обычно присутствует парный пик  $1480 \text{ см}^{-1}$ , который часто скрыт в «хвосте» G пика [178]. Для наглядного примера, возможного положения данных пиков, на рис. 3.23 пунктиром представлен результат деконволюции, с помощью лоренцианов, спектра КРС для УЛС, полученного при соотношении  $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,65$ . Следует отметить, что наличие ТПА можно подтвердить методом ПЭМ при рассмотрении внутренней структуры УЛС, полученного непосредственно в процесса РОХ (см. рис. 3.19).

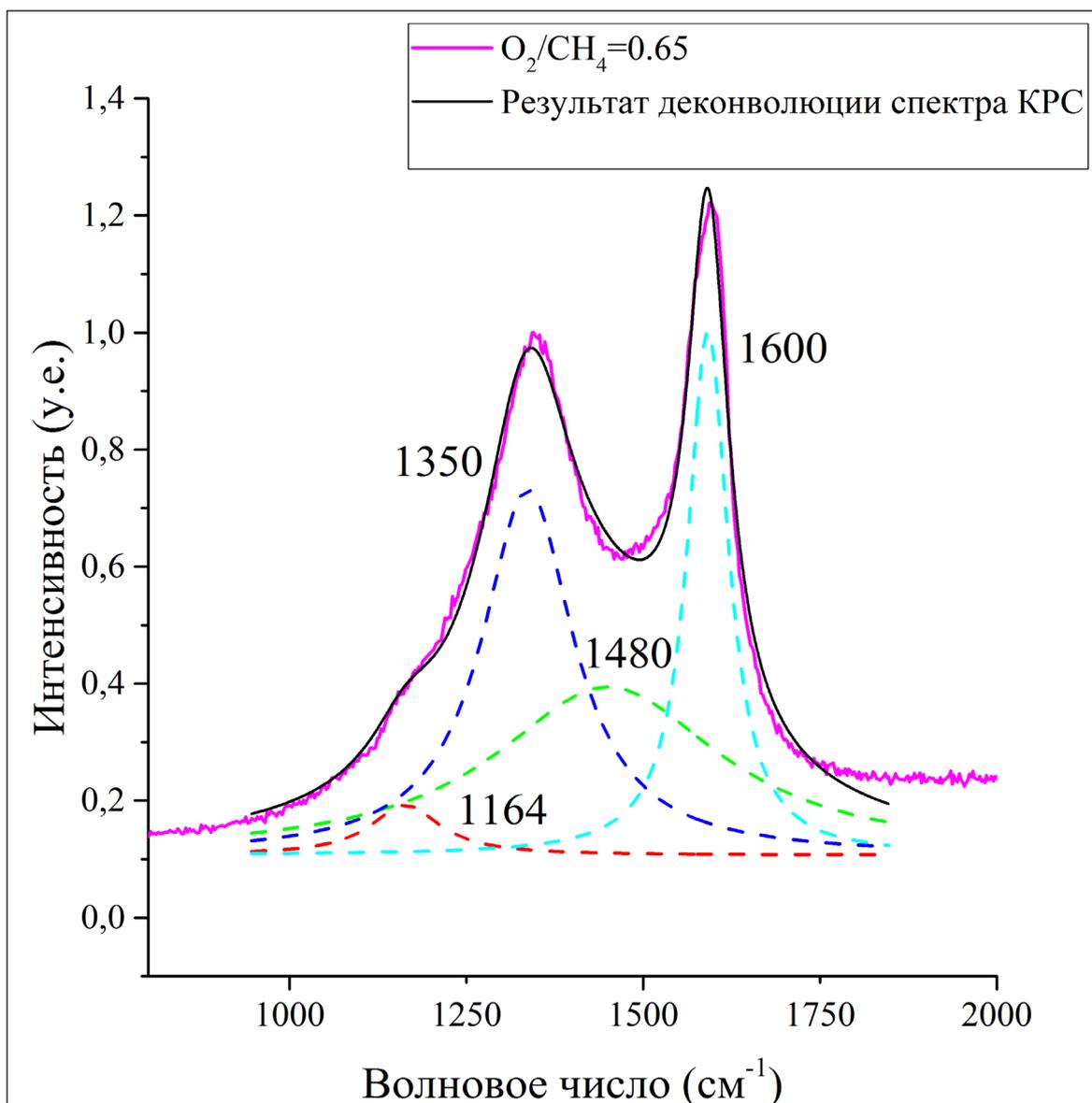


Рисунок 3.23. Результат деконволюции спектра КРС для углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$ .

Соотношение интенсивностей пиков D и G может быть использовано для оценки степени совершенства графеновых слоев. Например, отсутствие D пика подразумевает идеальную графитовую структуру, а большая интенсивность D пика, при относительно слабом G пике, указывает на наличие серьезных дефектов в графеновых слоях. Согласно литературным данным, УЛС, в котором соотношение  $I_D/I_G = \sim 1$ , относится к нанолуковицам «регулярного» строения [109,115]. В табл. 3.7 представлена сводная информация по соотношениям  $I_D/I_G$  в зависимости от условий синтеза в процессе РОХ и последующей термической

обработки УЛС.

Таблица 3.7. Соотношение  $I_D/I_G$  в зависимости от условий синтеза и пост-обработки углерода с луковичной структурой.

Условия синтеза УЛС, мольное соотношение $O_2/ПГ$	Соотношение $I_D/I_G$ в УЛС	
	Полученном непосредственно в процессе РОХ ПГ	После отжига на воздухе при температуре $320^\circ C$ в течение 1 ч
0,65	0,818	0,849
0,675	0,835	0,845
0,7	0,860	0,845
0,725	0,787	0,835
0,75	0,824	0,815

Отжиг на воздухе приводит к исчезновению аморфного углерода и, частично ТПА вместе с органическими примесями, что приводит к изменению соотношения  $I_D/I_G$ , как это представлено в таблице 3.7. На рис. 3.24 представлены спектры КРС для УЛС после термической обработки на воздухе в течение 1 ч при  $320^\circ C$ , в зависимости от условий синтеза. Спектры были нормализованы по D пику около частоты сдвига  $1350\text{ см}^{-1}$ .

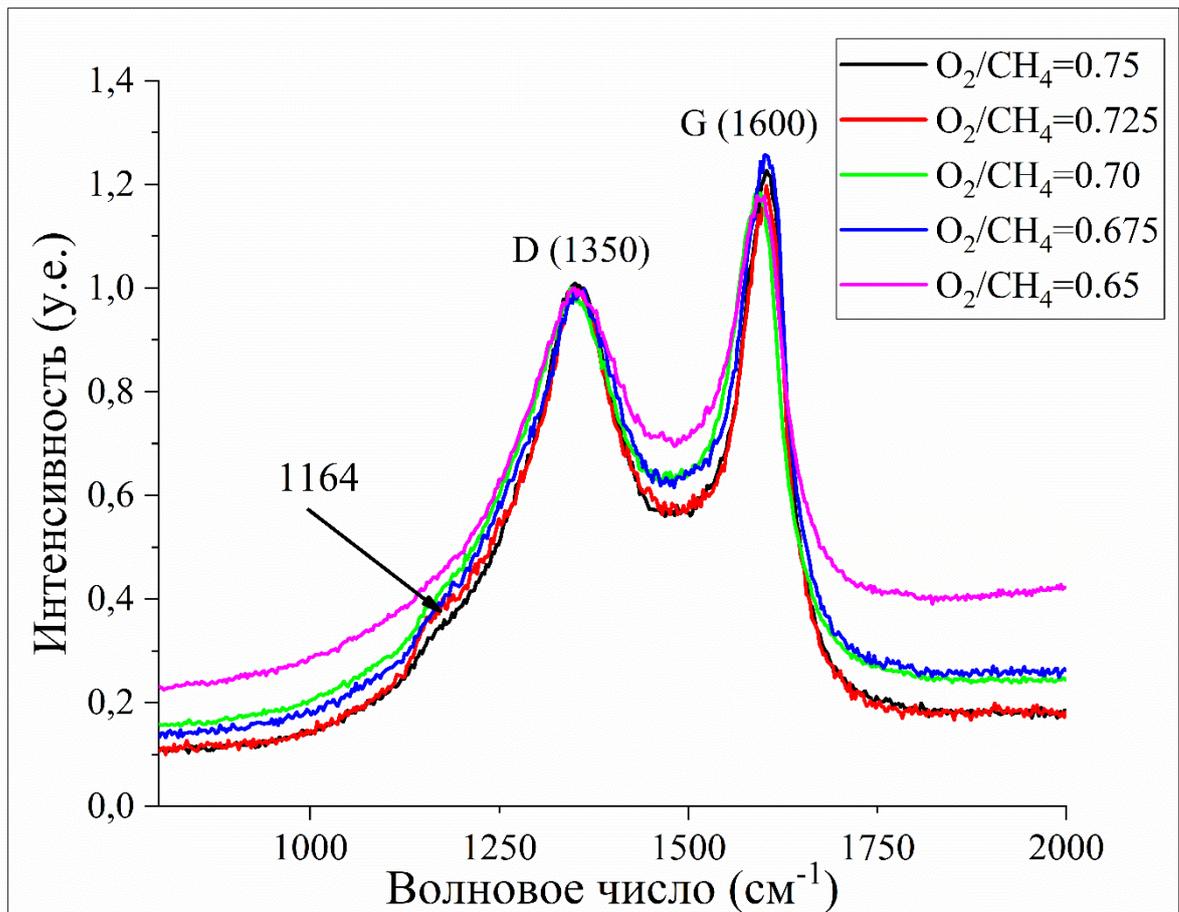


Рисунок 3.24. Спектры КРС для углерода с луковичной структурой после отжига при температуре 320°C на воздухе в течение 1 ч. Стрелкой отмечено место, где до отжига располагалось «плечо» на частоте 1164  $\text{см}^{-1}$ , которое может соответствовать транс-полиацетиленовым группам.

Как видно из анализа спектров КРС на рис. 3.24, независимо от условий синтеза наблюдается четкое разделение на D и G пики около 1350 и 1600  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Таким образом, структура полученного УЛС, по совокупности данных из спектров КРС почти не отличается. После термической обработки на воздухе отмечается четкая зависимость степени графитизации от температурного режима синтеза, который напрямую зависит от мольного соотношения  $\text{O}_2/\text{ПГ}$ . Таким образом, наибольшую степень графитизации, согласно  $I_D/I_G$  имеет образец УЛС после отжига на воздухе в течение 1 ч при 320°C, синтезированный при мольном соотношении  $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,75$ . Малое плечо на частоте 1164  $\text{см}^{-1}$  исчезает после отжига, т.к. термическая устойчивость ТПА на воздухе довольно слабая, и при температурах от 140 до 325°C отмечается распад полимерных цепочек [175].

Также следует отметить, что наличие ТПА в УЛС, полученном в процессе РОХ, согласно данным КРС и ПЭМ фиксируется при мольных соотношениях  $O_2/ПГ$  практически во всем исследуемом интервале от 0,650 до 0,725. Отжигом на воздухе при в интервале температур от 320 до 400°С можно осуществлять очистку полученного УЛС от примесей аморфного углерода, а также ТПА и ПАУ. Согласно результатам ТГА, потеря массы исследуемых образцов УЛС до температуры 400°С в атмосфере воздуха составляет не более 4 масс. %. Данные, полученные по спектрам КРС, находятся в полном согласии с результатами, которые были получены методами РФА, ПЭМ, РЭМ и ТГА.

### **3.4.2 Изучение поверхностных свойств углерода с луковичной структурой**

УПП и распределение пор по размерам (РПР) рассчитывались из изотерм адсорбции/десорбции  $N_2$  полученных при температуре -196°С. Синтезированный в процессе РОХ УЛС проявляет изотерму IV типа согласно ИЮПАК и классификации А по де Буру. Капиллярная конденсация сопровождается гистерезисом, указывающим на наличие в исследуемом образце мезопор. (рис. 3.25).

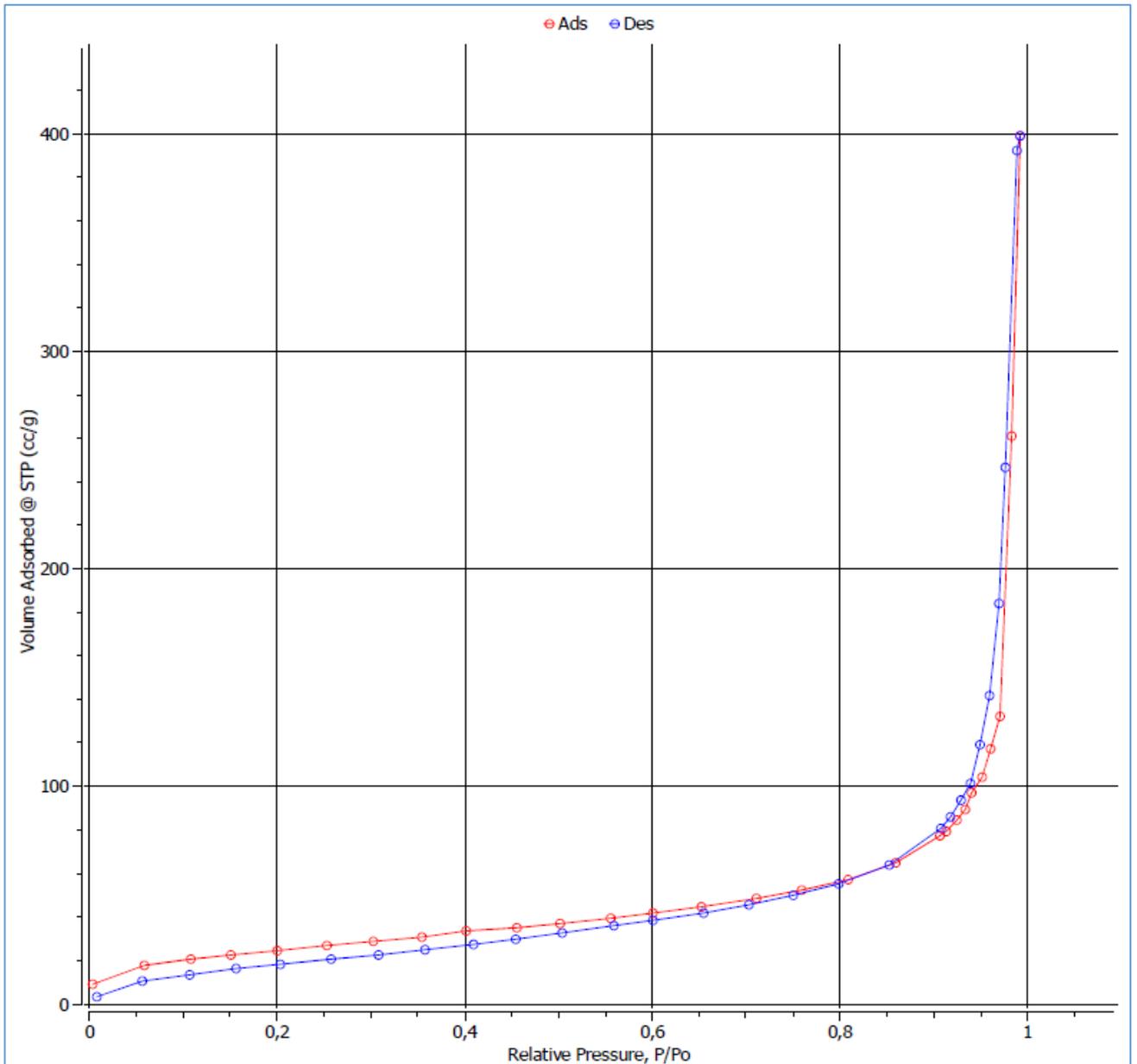


Рисунок 3.25. Изотерма низкотемпературной адсорбции/десорбции азота для углерода с луковичной структурой, полученного при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$  в процессе парциального окисления.

Такой эффект наблюдается, когда ширина пор превышает определенную критическую ширину, которая зависит от адсорбционной системы и температуры, в данном случае - это около 4 нм для адсорбции азота при  $-196^\circ\text{C}$ . Из многоточечного измерения методом БЭТ было установлено, что УПП УЛС, полученного при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$ , составляет  $90,24 \text{ м}^2/\text{г}$ . На рис. 3.26 представлены результаты РПР, рассчитанные по методу ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda).

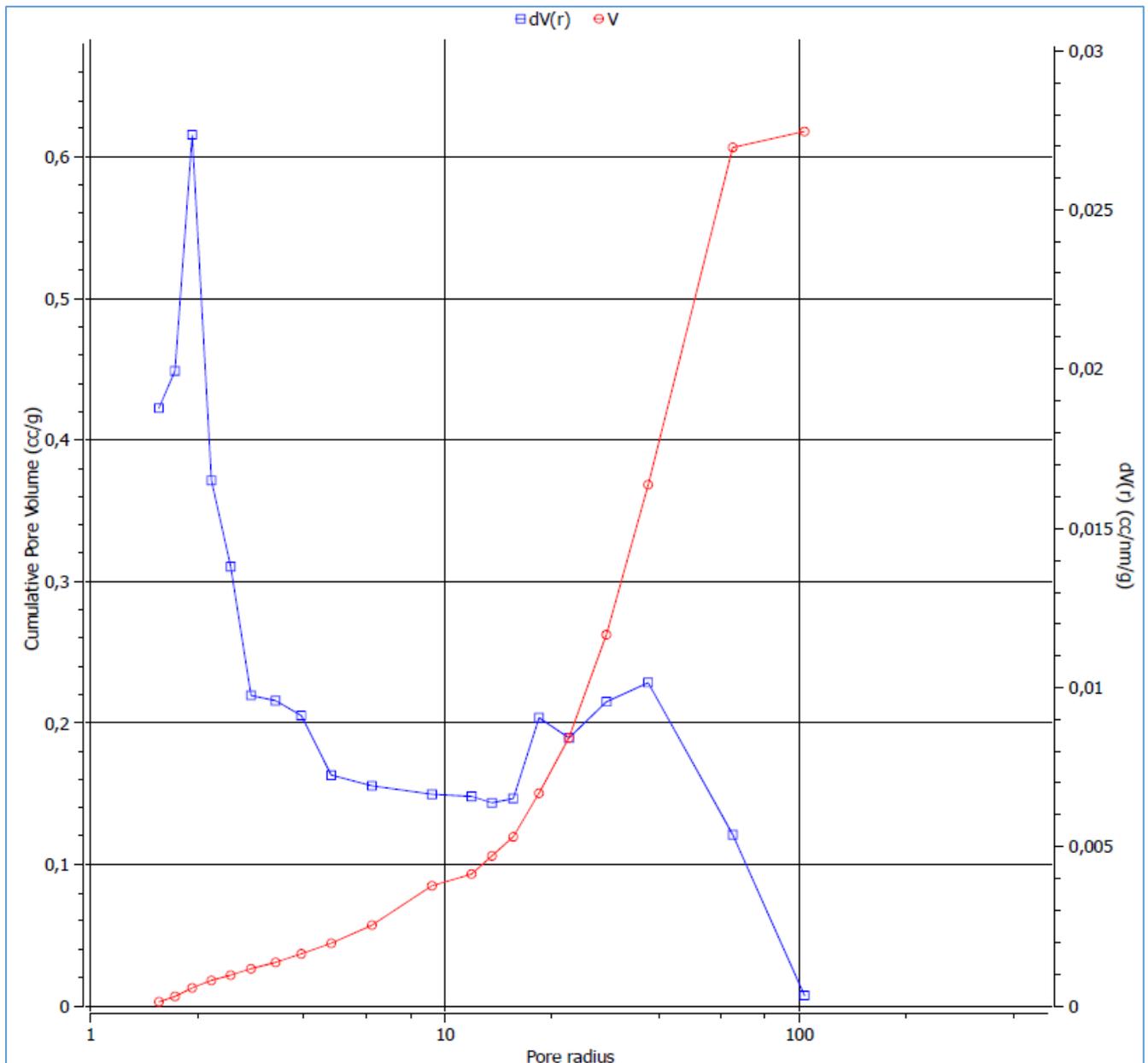


Рисунок 3.26. Распределение пор по размеру согласно методу BJG для углерода с луковичной структурой, полученного при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$  в процессе парциального окисления.

РПР, рассчитанное по кривой десорбции азота, демонстрирует, что в УЛС имеются мезопоры с радиусами от 2,5 до 50,0 нм. Также в образце имеются макропоры или переходные поры, что может быть связано с наличием в УЛС межкластерных или внутрикластерных пор. Следует отметить, что распределение является типичным для УЛС, полученного в результате процессов пиролиза или горения различного УС [141,144]. При этом РПР для УЛС является достаточно широким в области мезопор, в силу того, что значимая часть пор образована

полостями между большим количеством квази-сферических углеродных наночастиц [154]. Данное распределение зависит не от способа синтеза, а от способов активации поверхности или обработки УЛС, поэтому при варьировании мольного соотношения  $O_2/ПГ$ , изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота были почти идентичными со значением УПП от 80 до  $100 \text{ м}^2/\text{г}$ .

### **3.5 Фазовые переходы в углероде с луковичной структурой при давлениях до 48 ГПа**

Наночастицы УЛС, полученного с помощью различных методов синтеза, обладают различными физическими свойствами. Учитывая, что стабильность УЛС происходит из энергии, полученной от слабых Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между прилегающими слоями графена [114], можно допустить вероятность образования новых углеродных материалов с помощью высокого давления, приложенного к исследуемым образцам даже при комнатной температуре. В данной главе рассмотрены результаты исследования фазовых переходов, которые претерпел УЛС при давлениях до 48 ГПа. Для инициирования фазового перехода к образцу, при помощи алмазных наковален, была приложена пластическая деформация. При комнатной температуре подвижность атомов в кристаллической решетке углеродных материалов почти нулевая, поэтому на диаграмме фазового состояния наблюдается широкая область гистерезиса для перехода углерода из  $sp^2$  в  $sp^3$  гибридизированное состояние, поэтому для сужения гистерезиса требуется дополнительная активация [179,180]. Например, в гидростатических условиях графит не превращается в алмаз по крайней мере до давления 80 ГПа [180], в то время как активация фазового перехода с помощью пластических деформаций приводит к прямому превращению графита в алмаз при давлении 17-19 ГПа, при комнатной температуре [181]. Особенности активации фазовых переходов в материалах на основе углеродных нано-кластеров с использованием алмазной наковальни со сдвиговыми деформациями обсуждались в работе [179]. Для исследования физических свойств был выбран образец УЛС,

полученный при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,70$ , т.к. данные условия синтеза являются оптимальными для процесса одновременного получения УЛС и синтез-газа. Для удаления свободных С-Н связей с поверхности, исходный образец УЛС был отожжен при температуре  $1500^\circ\text{C}$  в условиях высокого вакуума при давлении  $\sim 1,01 \cdot 10^{-6}$  Па в течение 1 ч. Отжиг необходим для корректного исследования образцов УЛС методом РФЭС.

Для проведения исследований при высоком давлении с применением пластических деформаций были использованы алмазные наковальни высокого давления. Контролируемая деформация сдвига прикладывалась к сжатому образцу вращением одной из наковален вокруг другой по их общей оси симметрии [182]. Давление измеряли по напряженно-индуцированным сдвигам спектров КРС с наконечника алмазной наковальни [183]. Образец УЛС был помещен в отверстие диаметром 60 мкм в предварительно спрессованной вольфрамовой прокладке без каких-либо передающих давление сред.

Изменение спектров КРС под давлением, приложенным к УЛС, представлено на рис. 3.27. Такая картина трансформации напоминает переход графит-алмаз, который был исследован в работах [184,185]. Следует отметить, что при давлении выше 25 ГПа, зависимость смещения G - пика от давления перестает быть линейной (см рис. 3.29). Если при таких давлениях к образцу приложить пластические деформации, то в случае графита будет наблюдаться фазовый переход в алмаз [185]. Как можно видеть из рис. 3.29, пластическая деформация была приложена к образцу УЛС при давлении 36 ГПа, и в результате эффекта само-мультипликации давления [179], давление после сдвига выросло до 48 ГПа.

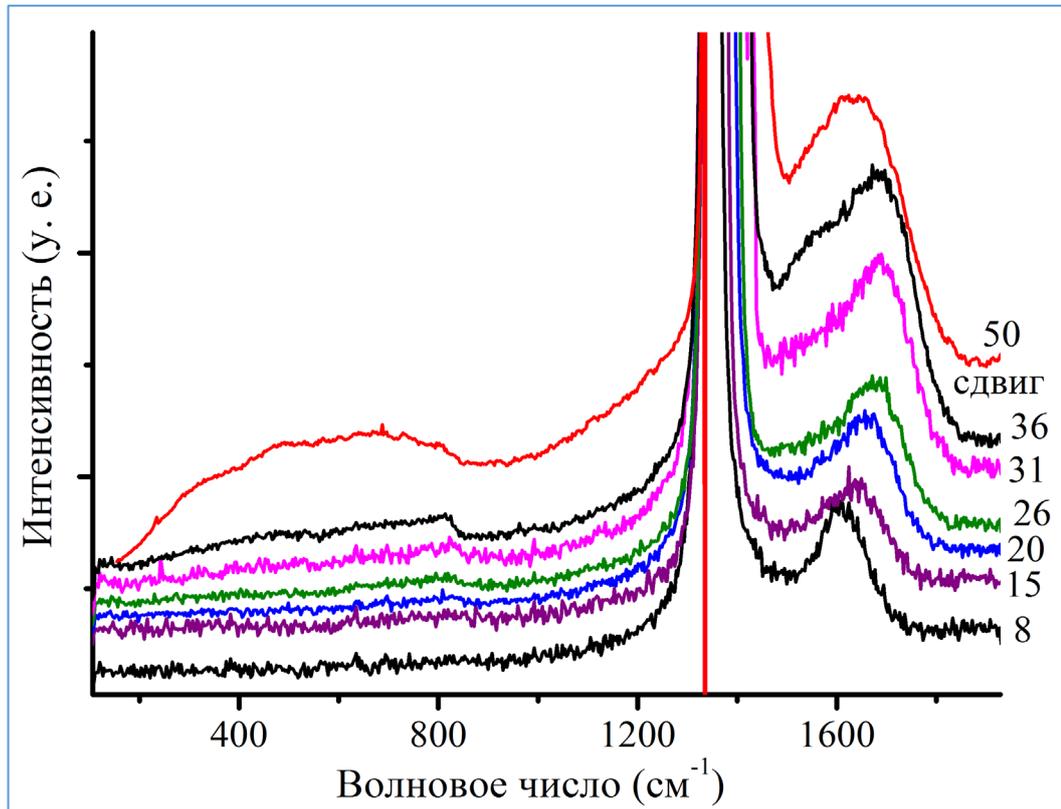


Рисунок 3.27. Трансформация спектров КРС в зависимости от давления.

Приложение сдвиговых деформаций привело к существенным трансформациям образца. Как видно из рис. 3.28 образец УЛС стал светопропускаемым (полупрозрачным). При этом способность образца пропускать свет поддерживалась до сброса давления до значений 20-25 ГПа, когда начиналось его потемнение. Дальнейшее снижение давления делало образец черным и непрозрачным. Похожие результаты были достигнуты при работе с графитом, в котором переход графит-алмаз сопровождался таким же световым феноменом [185].

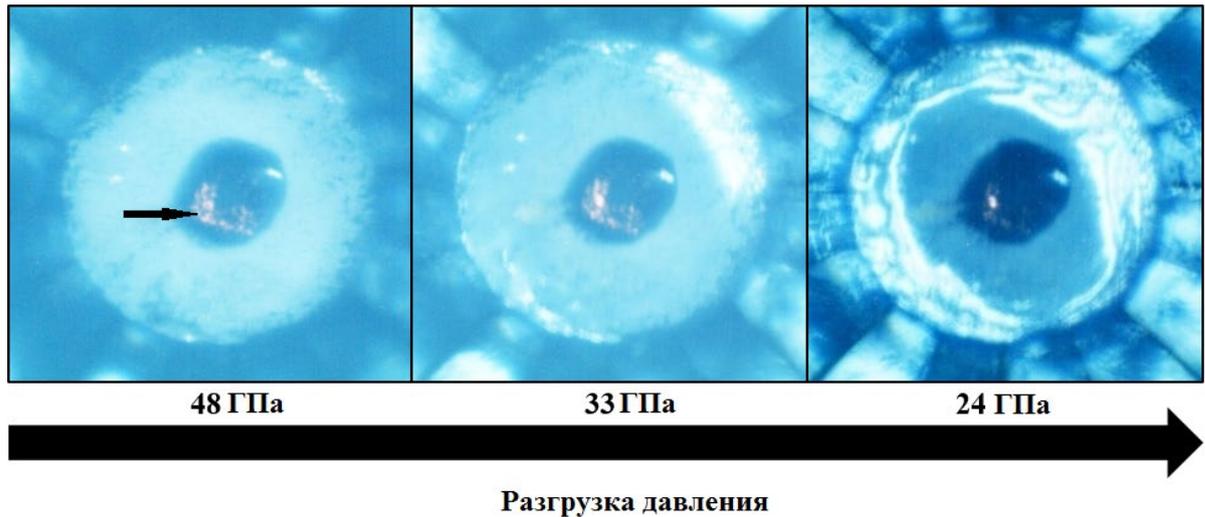


Рисунок 3.28. Образец углерода с луковичной структурой после применения сдвиговых деформаций. Полупрозрачность образца отмечена черной стрелкой. Образец освещается снизу и сверху (проходящим и отраженным светом). Давление после сдвига составляло 48 ГПа. Разгрузка давления показана в виде стрелки слева направо. Образец углерода с луковичной структурой был помещен в отверстие 60 мкм в предварительно спрессованной вольфрамовой прокладке без каких-либо передающих давление сред.

Существенные изменения происходят со спектрами КРС образца УЛС после приложения сдвиговых деформаций. При давлениях до 36 ГПа (до сдвига) на спектрах КРС положение G – пика зафиксировано на частоте  $1689 \text{ см}^{-1}$ . Похожая зависимость положения G – пика от давления наблюдалась в работах [186,187], однако в них не было зафиксировано образование новых углеродных фаз в интервале давлений от 0 до 30 ГПа. Из рис. 3.29 видно, что пластическая сдвиговая деформация привела к исчезновению G – пика и появлению новой линии при давлении 48 ГПа на волновой частоте  $1669 \text{ см}^{-1}$ . При разгрузке давления до 36 ГПа ее положение на спектре КРС смещается в позицию  $1639 \text{ см}^{-1}$ . Новый пик наблюдается при снижении давления до  $\sim 20$  ГПа. Таким образом рассматривая изменение спектров КРС от давления можно видеть еще один фазовый переход сопровождающийся появлением G – пика.

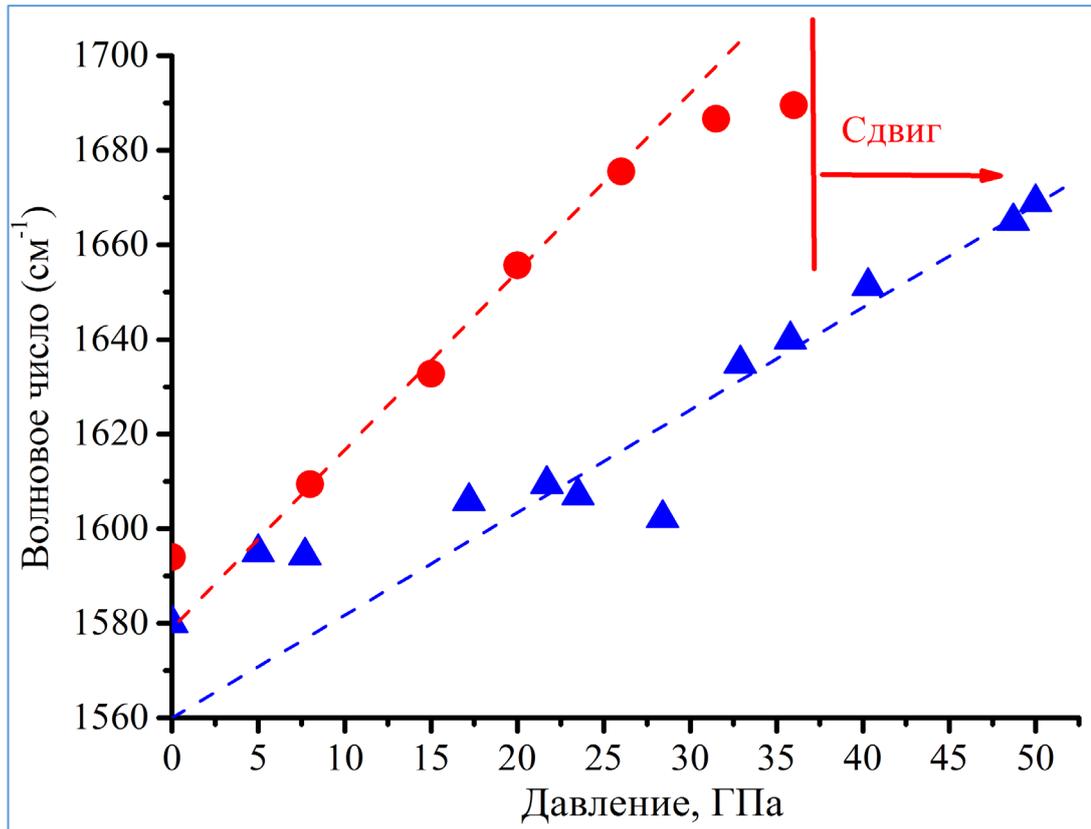


Рисунок 3.29. Зависимость положения G – пика от давления и появление нового пика при приложении сдвиговых деформаций. Красные круги относятся к повышению давления, синие треугольники к разгрузке давления.

Экстраполяция зависимости новой моды от давления к атмосферному дает нам значение волнового числа  $1560 \text{ см}^{-1}$ . Появление этой моды может быть связано с  $sp^3$  гибризированными углеродными нанокластерами [188,189]. Интересно отметить, что по наклону экстраполяционной прямой в области давлений 17-48 ГПа можно оценить модуль объемного сжатия  $B_0$ . В случае негидростатического сжатия оценка проводилась согласно методике, описанной в работе [190]. Было получено значение  $B_0=486\pm 15$  ГПа, которое немного превышает значение для алмаза (443 ГПа).

Наличие частоты  $1550 \text{ см}^{-1}$  на спектре КРС является типичным для различных углеродных кластеров таких как 3D  $C_{60}$ , ультратвердый фуллерит или алмазоподобный углерод [178,191–193]. При этом, положение этого пика не зависит от длины волны возбуждающего лазера. Наличие пика  $1550 \text{ см}^{-1}$  отмечается в образцах наноалмазов, где нет связей  $sp^2$  гибризованного углерода [188,189]. Эта

полоса может быть связана с появлением повышенных силовых констант в  $sp^3$ -гибридизованных углеродных нанокластерах.

После разгрузки давления, полоса около  $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ , по-видимому, сохраняется в образце. Действительно, спектр КРС образца после обработки давлением невозможно деконволютировать только двумя Гауссианами (см. рис. 3.30). Чтобы описать асимметрию правой линии на рис. 3.30 нужен третий пик. На рис. 3.30 представлен оригинальный КРС спектр образца после обработки давлением, кривые Гаусса (результат деконволюции) с максимумами на  $1370$ ,  $1540$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$  и результирующая интерполяционная кривая.

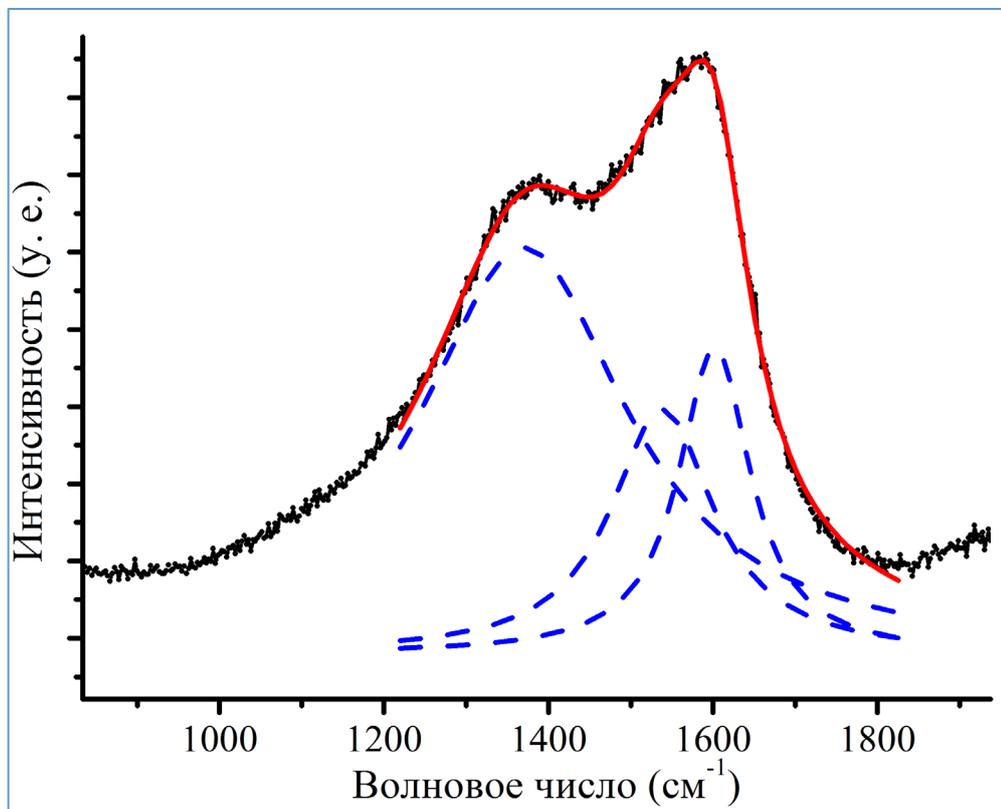


Рисунок 3.30. Экстраполяция Гауссианами спектра КРС образца углерода с луковичной структурой после обработки давлением.

Для сравнения, на рис. 3.31 приведен спектр КРС УЛС до обработки давлением, после отжига в атмосфере динамического вакуума при  $1500^\circ\text{C}$  (для удаления С-Н связей с поверхности), он характеризуется только двумя Гауссианами с максимумами при  $1353$  и  $1593 \text{ см}^{-1}$ . Исчезновение плеча  $1155 \text{ см}^{-1}$  в исходном УЛС связано с перестройкой и распадом ТПА при температурах около

700°C в инертном газе, или вакууме [194].

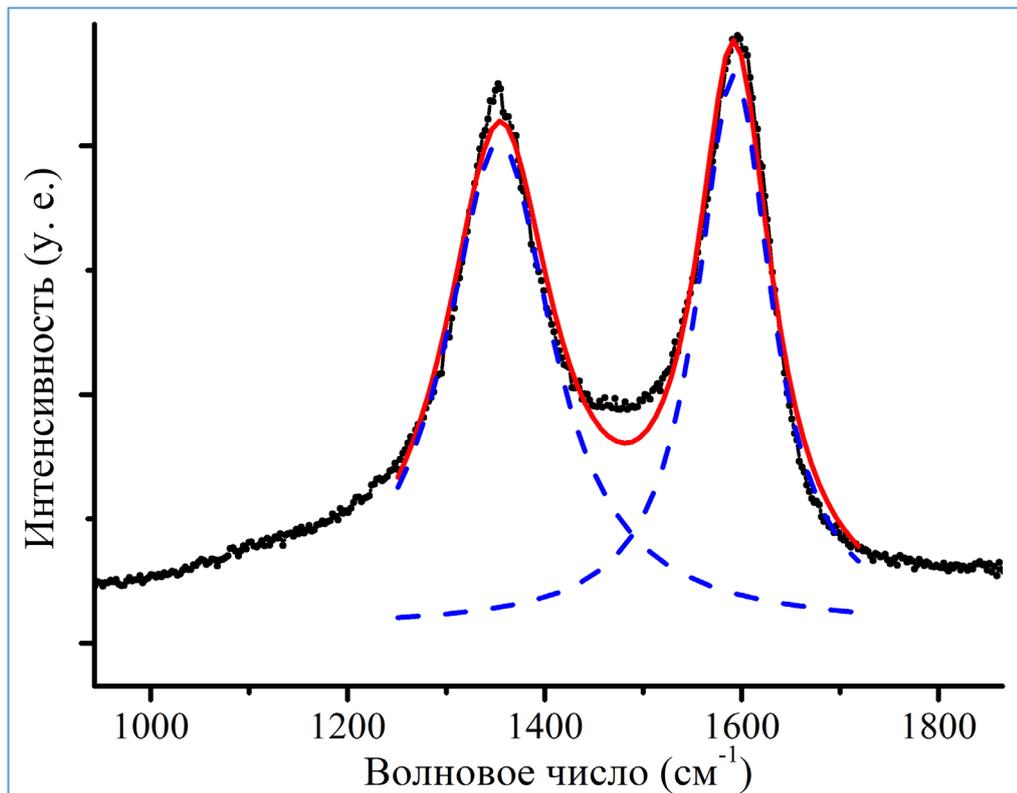


Рисунок 3.31. Экстраполяция Гауссианами спектра КРС образца углерода с луковичной структурой до обработки давлением.

Таким образом, на основании спектров КРС можно сделать вывод, что при давлениях 25-36 ГПа, углерод в образце УЛС переходит в  $sp^3$ -гибридизованное состояние в случае инициализации фазового перехода сдвиговой деформацией. Новая фаза сохраняется до давлений в 20 ГПа, при этом  $sp^3$ -гибридизованная фаза углерода в образце частично сохраняется после полного снятия давления.

Исследования морфологии были проведены как для образцов УЛС после термической обработки при 1500°C в вакууме так и для образцов УЛС, претерпевших пластические деформации после приложения высокого давления со сдвигом. Изображения УЛС, полученные методом ПЭМ после отжига в вакууме, представлены на рис. 3.32А, из них видно многослойную квази-сферическую структуру упаковки графеновых слоев. Некоторые наночастицы частично перекрывают друг друга, также видно образование многоядерных кластеров из УЛС. Диаметр отдельных луковиц варьируется от 20 до 100 нм. В некоторых

случаях видны агломераты «слипшихся» частиц (см. рис. 3.32Б). Следует отметить, что сферы несколько искривлены, однако «мостиков» между ними практически нет. Пересечения графеновых слоев можно разглядеть только в тех случаях, когда электронный пучок проходит через несколько квази-сферических частиц. В данном случае реальных пересечений нет, так как сферы лежат на разной высоте.

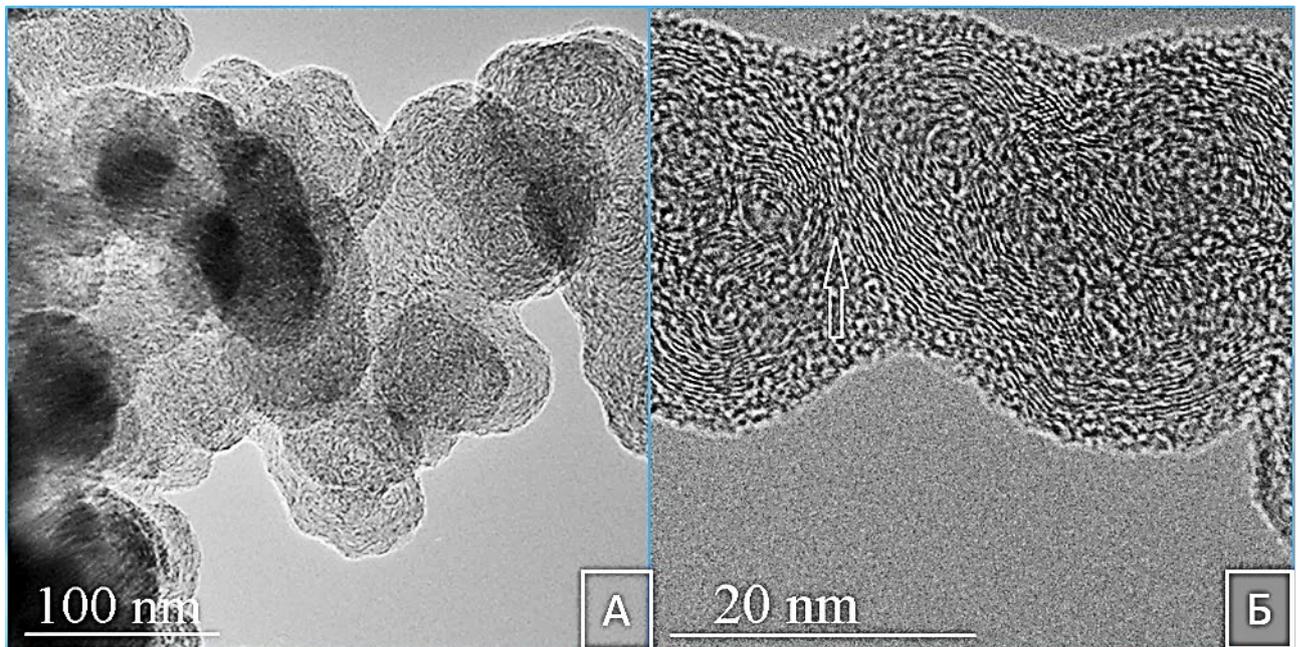


Рисунок 3.32. Изображения ПЭМ исходного углерода с луковичной структурой после отжига при 1500°C в вакууме в течение 1 ч: (А), «слипшиеся» наночастицы углерода с луковичной структурой (Б). Стрелкой показано пересечение слоев двух наночастиц углерода с луковичной структурой.

Из исследования методом ПЭМ образцов УЛС, подвергшихся обработке давлением, видно, что квази-сферическая структура сохраняется, однако искривление графеновых плоскостей становится заметнее, вследствие их уплотнения и полигонизации (см. рис. 3.33А). На рис. 3.33Б можно увидеть, что количество «мостов» увеличивается многократно и их образование происходит по прямым линиям, что, видимо связано с особенностями локального приложения давления. Радиальные и линейные дефекты видны внутри круга, отмеченного на рис. 3.33Б. Похожие дефекты были исследованы в работах [195,196], где представлены схемы образования  $sp^3$  гибризованных связей между графеновыми слоями. Образование таких дефектов может свидетельствовать о формировании  $sp^3$

связей и, следовательно, формировании фрагментов алмаза в частицах УЛС. Также интересно отметить, что на рис. 3.33Б стрелками указаны фрагменты поверхностных слоев, которые образуют замкнутые одностенные фуллеренообразные конструкции. Несомненно, после обработки высоким давлением в нанолуковицах отмечаются деформации, наблюдаемые на изображениях ПЭМ, что также соответствует данным по спектрам КРС, однако, несмотря на это, концентрическая многослойная луковичная структура, как особенность УЛС сохраняется. Возможно, это связано с высоким объемным модулем сжатия полученного УЛС, поэтому внешние графеновые слои в нем служат ограничителями, чтобы вся луковичная структура не разрушилась.

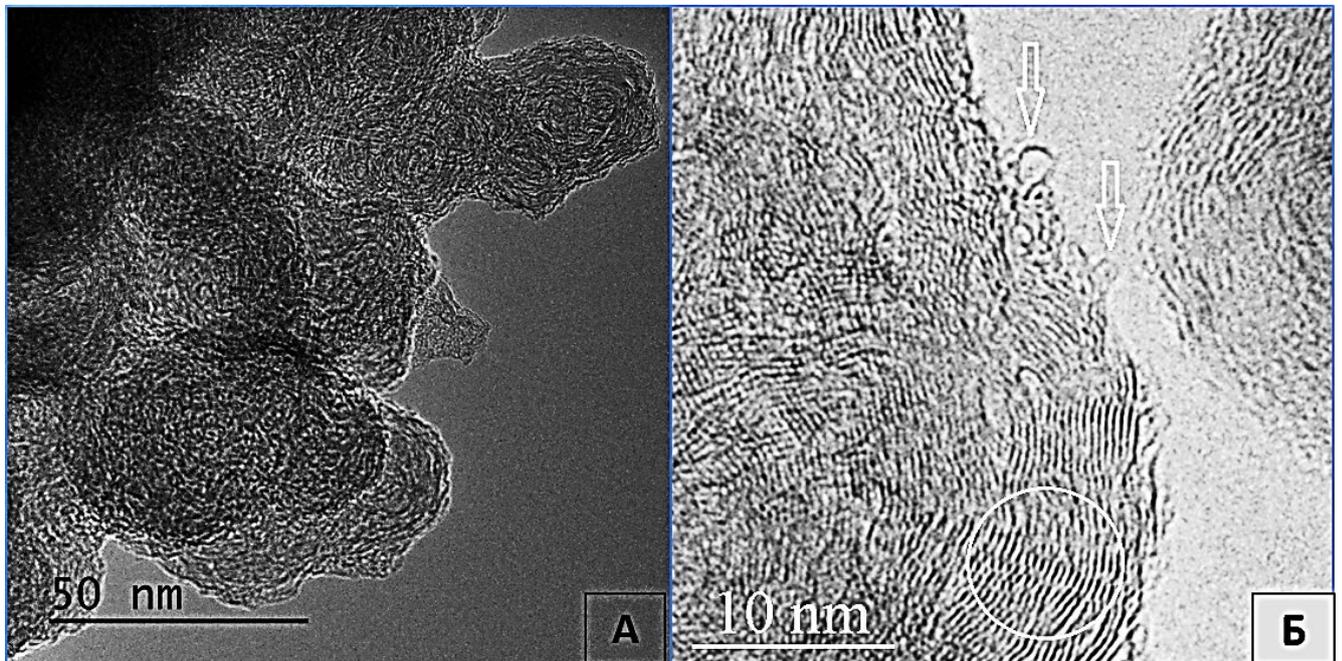


Рисунок 3.33. Изображения ПЭМ углерода с луковичной структурой после обработки давлением: (А) общий вид и (Б) фрагмент поверхности частицы углерода с луковичной структурой. Стрелкой отмечены одностенные фуллерено подобные образования, сформированные в результате расслоения поверхности графеновой оболочки. Внутри белого круга показаны дефекты, образованные в результате разрыва графеновых слоев. Наличие данных дефектов говорит об образовании  $sp^3$  связей.

Для оценки количества  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных связей в образцах УЛС, он был исследован методом РФЭС до и после обработки давлением. Для количественной оценки доли атомов углерода  $sp^3$ -типа использовалась методика,

подробно описанная в работе [197], которая основана на анализе спектральной области пика C1s и связанного с ним сателлита –  $\sigma+\pi$ -плазмона (участки АВ и АС на рис. 3.34). Отношение площади спектра на участке АВ к площади спектра на участке АС ( $RAT$ ), характеризует количество атомов с определенным типом гибридизации, а доля атомов углерода  $sp^3$ -типа определяется по формуле:

$$\frac{X(C_{sp^3})}{X(C)} = 100 * \frac{RAT_G - RAT}{RAT_G - RAT_D}, \quad (3.1)$$

где  $RAT$  – отношение площадей спектров на участках АВ и АС в образце УЛС после обработки давлением

$RAT_D$  – это  $RAT$ , определенный для алмаза как образца сравнения и соответствующий 100%  $sp^3$ -гибридизации

$RAT_G$  – это  $RAT$ , определенный для образца УЛС, полученного из детонационных наноалмазов размером 5 нм отжигом в вакууме при 1600°C и без рефлексов фазы алмаза как образец сравнения соответствующий 100%  $sp^2$ -гибридизации [197]

$X(C_{sp^3})$  – количество атомов углерода  $sp^3$ -типа в единице объема

$X(C)$  - количество всех атомов углерода в единице объема

На рис. 3.34 приведены спектры C1s с сателлитом для исходного образца УЛС, после обработки давлением в 48 ГПа и для синтетического алмаза, в качестве сравнения. В исходном образце наблюдается асимметричный пик C1s 284,5 эВ (участок АВ) и плазмон АС, максимум которого расположен в области 310-311 эВ – такая форма спектра и энергия связи характерна для  $sp^2$ -гибридизированного углерода в УЛС. В алмазе форма плазмона меняется, максимум сдвигается в область 319-320 эВ, а точка А смещается вправо, пик C1s при этом симметричный. В спектре образца УЛС после обработки давлением, наблюдалось уменьшение асимметрии пика C1s по сравнению с исходным образцом и расширение плазмона с максимумом в области 313-314 эВ, т.е. изменения в сторону появления  $sp^3$  связей. Количественная оценка по формуле (3.1) дает значение доли  $sp^3$ -связей, равное 50 %.

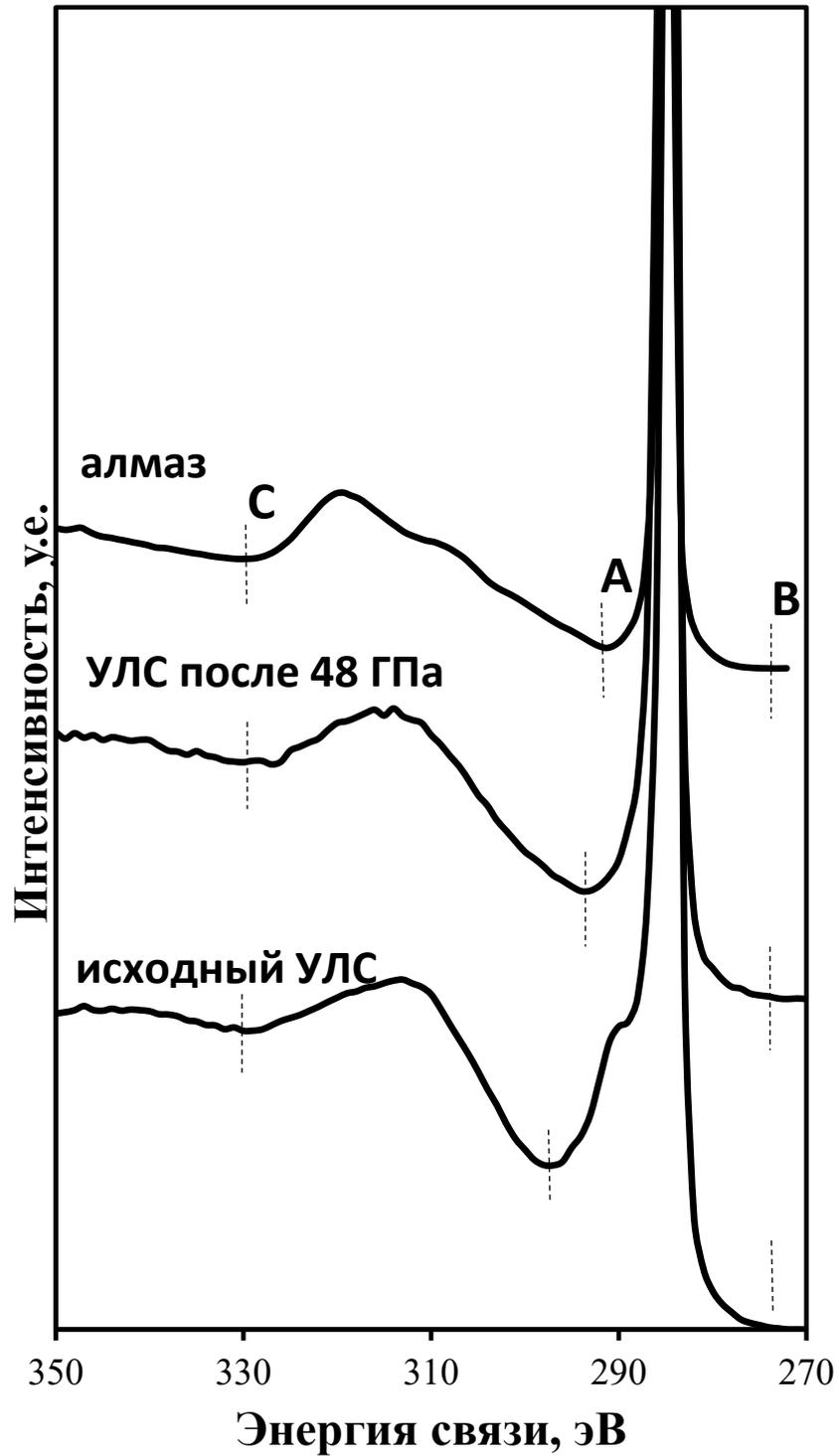


Рисунок 3.34. Спектры C1s и потери плазмонов для исходного углерода с луковичной структурой, образца углерода с луковичной структурой после обработки давлением при 48 ГПа и алмаза.

Спектры C1s высокого разрешения, приведенные на рис. 3.35, также показывают наличие двух фаз углерода в образце после обработки давлением, можно видеть смещение пиков  $sp^2$  и  $sp^3$  углерода (284,5 эВ и 285,3 эВ). Это

происходит из-за явления дифференцированной зарядки, возникающей в процессе эмиссии электронов фаз с различной электропроводностью. Также есть небольшой пик в области 286,6 эВ, который обусловлен связями с адсорбированным на воздухе кислородом и который отсутствует в исходном УЛС, что хорошо коррелирует с данными количественного анализа концентраций. В исходном порошке концентрация адсорбированного кислорода не превышает 1 ат. %, в образце после обработки давлением - 5 ат. %. Увеличение концентрации адсорбированного кислорода характеризует увеличение химической активности поверхности, что происходит при преобразовании углеродных связей  $sp^2$  гибридизации в связи  $sp^3$  –типа [197].

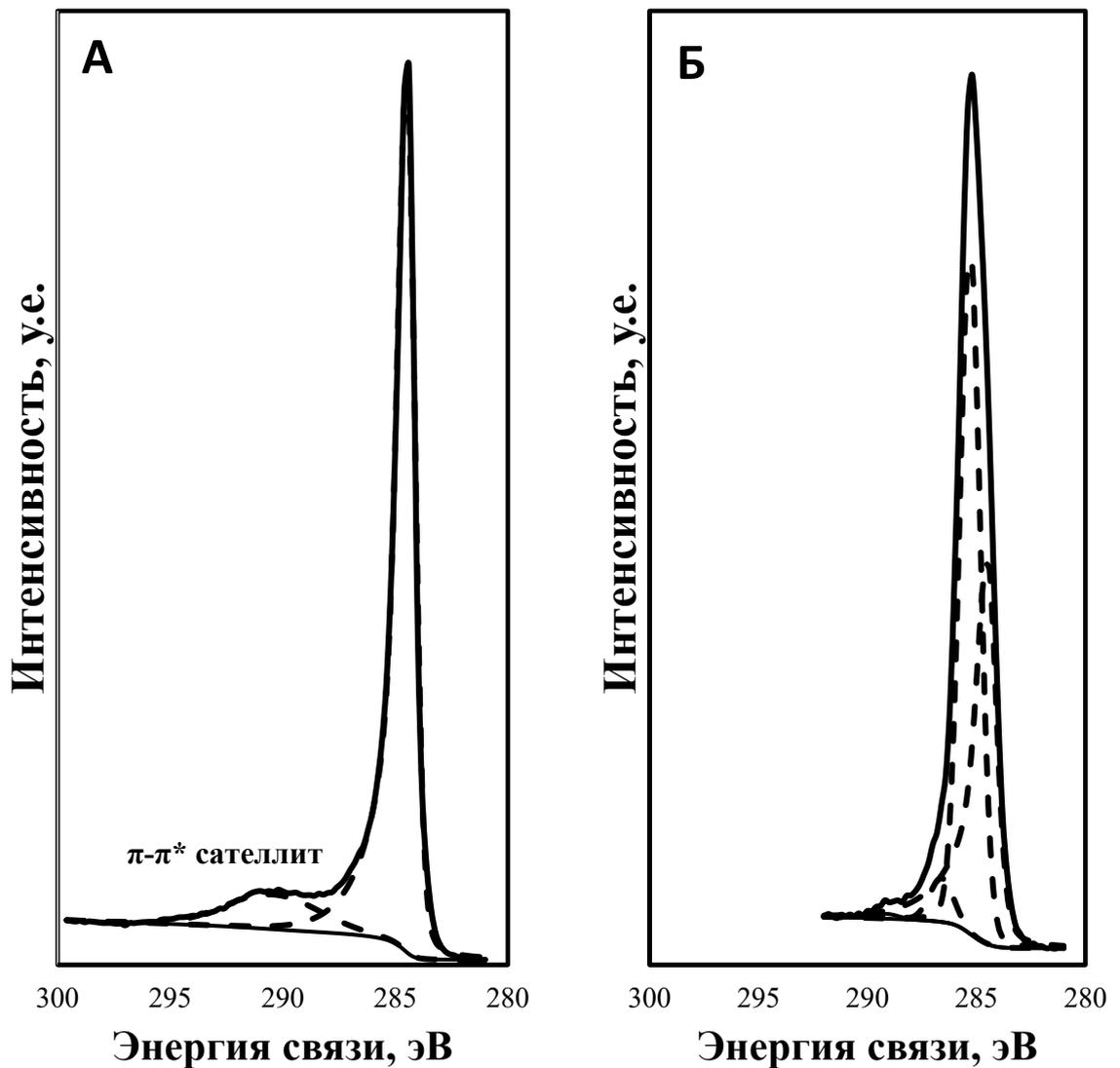


Рисунок 3.35. Спектры  $C1s$  исходных частиц углерода с луковичной структурой (А), и образец углерода с луковичной структурой после обработки давлением 48 ГПа (Б). Экспериментальный спектр (целые линии) были описаны при использовании следующих пиков (пунктирные линии): асимметричный пик при 284,5 эВ and  $\pi$ -сателлит, относящийся к  $sp^2$ -гибризованному углероду в исходном углероде с луковичной структурой (А); асимметричный пик при 284,5 эВ, Гауссиано-Леренциальной формы пик при 285,3 эВ соответствующий  $sp^3$ -гибризованному углероду и пик при 286,6 эВ, относящийся к связи углерод-кислород.

Таким образом, УЛС полученный в процессе РОХ при мольном соотношении сырьевых газов  $O_2/ПГ = 0,70$  обладает высоким объемным модулем сжатия  $B_0 = 486 \pm 15$  ГПа, после обработки давлением в алмазных наковальнях с приложением пластических деформаций, также показывает выдающуюся стабильность при

давлениях до 48 ГПа. Поэтому наночастицы УЛС, а также новые материалы на основе концентрических квази-сферических многослойных луковичных структур будут использованы в таких областях науки как трибология [12,148,150–152] и в качестве материала, где необходим высокий модуль упругости [198]. После обработки давлением со сдвигом, отмечается частично обратимый фазовый переход с образованием новой твердой углеродной фазы.

### 3.6 Сверхгидрофобные композитные покрытия на основе углерода с луковичной структурой

Размеры наночастиц УЛС позволяют использовать их для воспроизведения эффекта лотоса - основного способа получения защитных сверхгидрофобных покрытий. На рисунке 3.36 представлено распределение по размеру отдельных луковиц в УЛС.

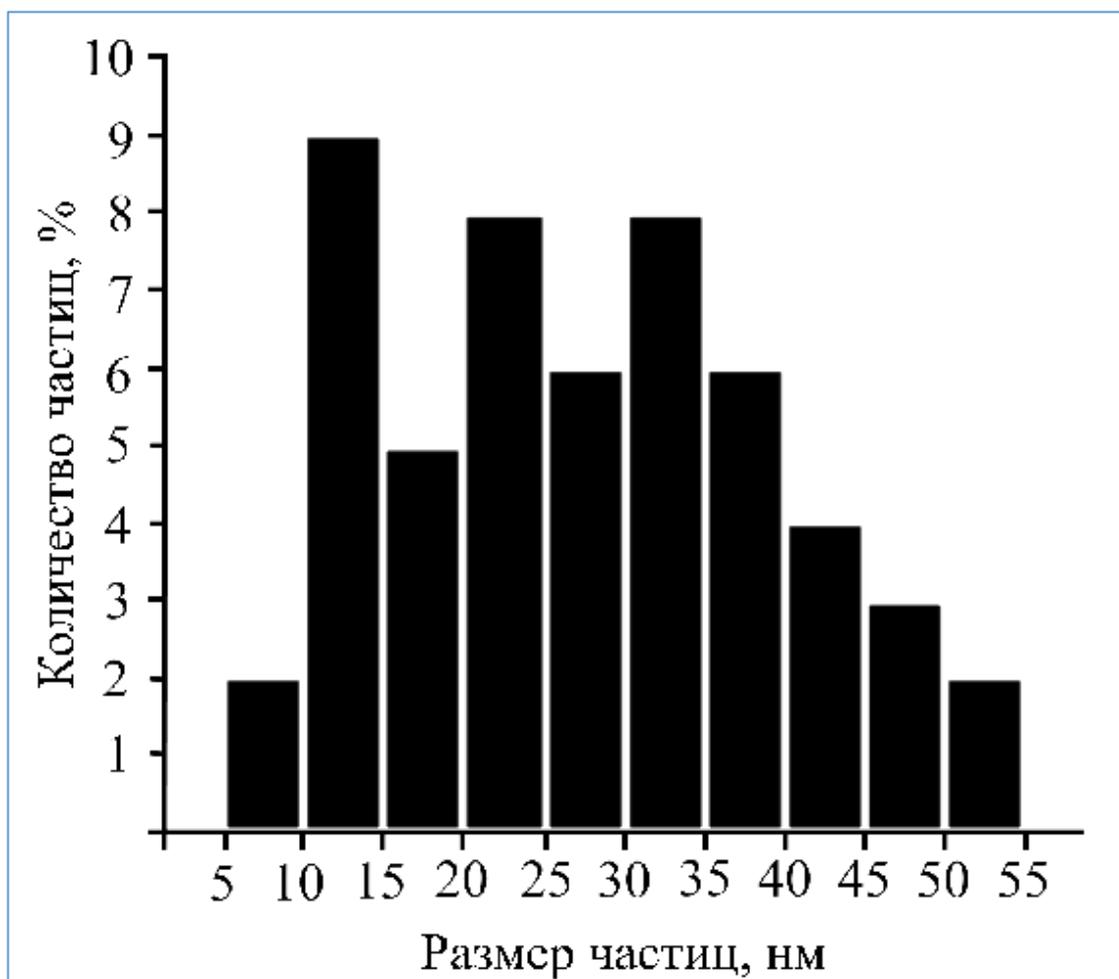


Рисунок 3.36. Распределение частиц углерода луковичной структуры по размерам, полученное методом ПЭМ.

Измерения гидрофобных свойств полученного покрытия проводились на установке EasyDrop DSA20E (KRUSS, Германия), краевой угол смачивания измерялся при помощи тангенциального метода, с использованием дистиллированной воды с объемом капли – 0,12 мкл. Непосредственное изучение морфологии полученной поверхности осуществлялось методами электронной микроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3 Tescan и просвечивающего электронного микроскопа - JEM-2010. Микрофотографии образцов покрытий, нанесенных различными методами, приведены на рис. 3.37.

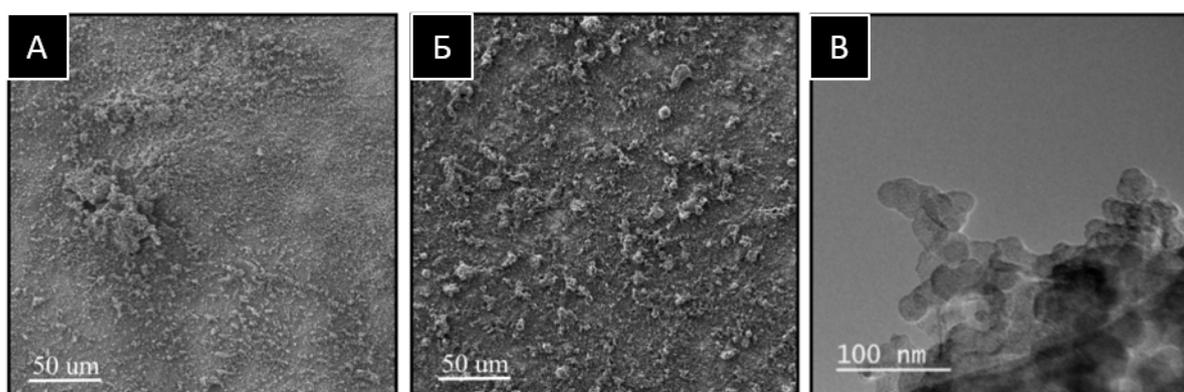


Рисунок 3.37. Изображения покрытия, полученные методами растровой (А, Б) и просвечивающей (В) электронной микроскопии. А – покрытие, нанесенное наклеиванием, под агломератами видна гладкая поверхность углеродного скотча, Б – покрытие, нанесенное аэрографом, В – отдельные нанолуковицы в составе агломерата.

Рассматривалось два основных способа получения покрытий. Суть первого способа заключалась в высушивании агломератов УЛС, их помола, и выделения при помощи рассеивающих сит фракции 0,100-0,120 мм. Полученный порошок укладывался на поверхность защищаемого образца из стали марки 08Х18Н9Т, на которую был нанесен двухсторонний скотч. Затем, нанесенные на поверхность скотча агломераты УЛС, притирались двумя такими поверхностями друг к другу таким до получения однородного и равномерного покрытия.

Второй способ предполагал нанесение покрытия без использования клейкой прослойки. Такой метод являлся более технологичным, чем предложенный в работе [199]. При помощи обработки ультразвуковым диспергатором МЭФ 93,1 в

течение трех минут, были получены суспензии УЛС в растворителях (использовался этиловый спирт, ацетон, гексан). Готовую суспензию наносили на подготовленную металлическую поверхность при помощи аэрографа в несколько слоев. Поверхностная плотность слоя составляла  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$  г·см<sup>-2</sup>. Подготовка металлической поверхности заключалась в ее обработке шлифовальной машиной для придания ей нужной степени шероховатости. Это было необходимо для облегчения нанесения покрытия, т.к. с гладкой полированной поверхности струя воздуха исходящая от аэрографа сдувала еще невысохшую суспензию. Данный подход идеологически близок к методике, предложенной в работе [200].

Покрытие, полученное методом наклеивания агломератов (первый способ), продемонстрировало невыдающиеся гидрофобные свойства: краевой угол смачивания составлял  $146,5 \pm 2,3^\circ$ , а угол начала скольжения капли -  $10,3 \pm 2,0^\circ$ .

Композитные покрытия, полученные напылением (второй способ), показали более перспективные свойства. В табл. 3.8 приведена зависимость характеристик покрытия от числа нанесенных слоев и степени шероховатости металлической поверхности. По мере увеличения количества слоев все образцы стремились к близким по значению характеристикам, а изначальная шероховатость поверхности переставала играть роль. Состояние сверхгидрофобности достигалось на 6-7 слое, за исключением образца с шероховатостью 240 мкм. Металлические поверхности с данной и более крупной степенью шероховатости имеют широкий разброс исследуемых характеристик и большое количество дефектных образцов. После нанесения 5-6 слоев у покрытия достигается максимум гидрофобности, а именно происходит прекращение роста значений краевого угла смачивания. Что интересно, при дальнейшем нанесении слоев наблюдалось ухудшение значения краевого угла смачивания на 1-2 градуса. Угол начала скольжения капли достигал сверхгидрофобных значений быстрее на образцах, которые были нанесены на металлическую поверхность с меньшей степенью шероховатости.

Анализируя данные из табл. 3.8 можно сделать вывод, что скольжение капли по поверхности начинается тогда, когда все дефекты поверхностного слоя закрываются наночастицами УЛС. Это позволяет объяснить большее количество

дефектов покрытий на образцах с крупной степенью шероховатости, а также широкий разброс конечных свойств таких покрытий. По мере заполнения углублений рельефа образца наночастицами, происходит приближение структуры рельефа к оптимальному (рельеф поверхности определялся в микромасштабе элементами шероховатости, покрытыми УЛС, а в наномасштабе – размерами самого УЛС). Дальнейшее уменьшение краевого угла смачивания свидетельствует о полном перекрытии шероховатой поверхности однородным слоем УЛС и объясняется недостатком мультимодальности (произошло исчезновение неровностей в микромасштабе) в распределении элементов рельефа по размерам. Похожие результаты наблюдались в работе [132], где замерялся краевой угол смачивания капли воды на поверхности стекла, однако при этом капля становилась черной при контакте с поверхностью порошка, что связано с адсорбцией части углерода, незафиксированной на поверхности стекла.

Таблица 3.8. Зависимость краевого угла смачивания от размера степени шероховатости металлической поверхности. Концентрация углерода с луковичной структурой в суспензии - 3 мг/мл, растворитель - гексан. Прочерк – капля не скатывалась даже при перевороте образца.

№ слоя	Степень шероховатости					
	240 мкм		58 мкм		26 мкм	
	Краевой угол смачивания, °	Угол начала скольжения капли, °	Краевой угол смачивания, °	Угол начала скольжения капли, °	Краевой угол смачивания, °	Угол начала скольжения капли, °
0	78,1 ± 6,3	89,7 ± 3,5	80,9 ± 4,5	89,0 ± 4,5	79,9 ± 6,1	87,5 ± 5,0
1	102,7 ± 12,5	-	129,8 ± 2,3	-	129,3 ± 7,5	-
2	109,8 ± 10,3	-	143,5 ± 2,4	60,1 ± 18,4	149,7 ± 3,9	40,2 ± 12,4
3	145,8 ± 5,5	60,2 ± 15,0	149,7 ± 2,5	30,1 ± 8,8	151,2 ± 1,4	25,3 ± 7,8
4	148,8 ± 2,1	15,4 ± 5,2	151,7 ± 1,2	13,2 ± 5,7	150,7 ± 0,8	11,8 ± 5,4
5	150,8 ± 0,9	8,9 ± 3,4	152,7 ± 1,3	5,5 ± 2,1	151,9 ± 0,6	5,0 ± 0,4
6	151,4 ± 1,4	5,0 ± 0,4	151,3 ± 0,5	4,6 ± 0,5	150,4 ± 0,2	4,4 ± 0,5
7-8	151,3 ± 1,2	4,4 ± 0,4	152,3 ± 0,9	3,7 ± 0,4	149,1 ± 0,8	3,5 ± 0,4
9	150,9 ± 0,9	4,0 ± 0,5	150,8 ± 0,8	3,8 ± 0,4	147,2 ± 0,9	3,6 ± 0,3

Оптимальная концентрация УЛС в суспензии находилась в интервале от 2 до 3 мг/мл. При более высоких концентрациях УЛС быстро агломерирует, что приводит к уменьшению однородности покрытия. При работе с более низкими концентрациями требовалось нанесение большего количества слоёв. Лучшим

растворителем из проверенных оказался гексан, что противоречит данным работ [199,201], в которых утверждается, что более полярные растворители способствуют получению поверхности с более развитой морфологией и усиливают эффект лотоса. В данном случае основную роль сыграла высокая скорость испарения растворителя, что предотвращало образование слишком больших агломератов. Ещё одним отличием является малое аспектное соотношение самого УЛС, который в отличие от нанотрубок не может переплетаться между собой, формируя тем самым специфический нанорельеф в виде глобул, что негативно сказывается на гидрофобных характеристиках поверхности [201].

Такие сверхгидрофобные покрытия могут применяться в качестве антиобледенительных - капля соскальзывает с них, не успевая замерзнуть [202]. Три образца (сталь 08X18H9T и образцы с покрытием, нанесенными двумя методами) были закреплены на элементе Пельтье под углом в 55 градусов к горизонту. Образцы были охлаждены до температуры в  $-10^{\circ}\text{C}$ . Сверху, при помощи микробюретки, в центр образца прикапывали серию капель известного объема, капли скользили с образца в кювету, и их масса измерялась. По весу воды в кювете определялась масса замерзшей на поверхности образца жидкости. Эксперимент повторялся трижды, зависимость массы наледи от массы вылитых капель усреднялась. Результаты представлены на рисунке 3.38А.

Покрытие, нанесенное напылением, оказалось нестойко к конденсации инея, он успевал образовываться на ней в течение нескольких секунд. В результате, падающие капли легко примерзали к кристаллам льда на покрытии. Однако при дальнейшем увеличении массы льда происходило замедление скорости его накопления, скорее всего вследствие худшей теплопроводности покрытия, обусловленной его развитой пористостью. Поверхность льда хуже охлаждалась и капли скользили по ней, не замерзая. Такой эффект может наблюдаться лишь в ситуации развития степени обледенения на поверхности, более холодной, чем окружающий воздух. В результате оттаивания лед уносил с собой частички УЛС с внешнего слоя покрытия, его характеристики при этом ухудшаются незначительно, так, краевой угол смачивания уменьшается не более чем на 5-8 градусов.

Покрытие, наклеенное на поверхность, показывало значительно большую стойкость к оледенению. Однако после оттаивания его свойства ухудшались сильнее, краевой угол смачивания снижался более чем на 20-25 градусов. Покрытие, полученное напылением, при оттаивании лишалось своего верхнего слоя, уносимого вместе с льдом и водой. При этом обнажались более глубокие слои, которые так же создавали гидрофобный рельеф. Наклеиваемое покрытие имело меньшую толщину, которая варьировалась от 0,04 до 0,06 мм, в то время как толщина покрытия нанесенного напылением составляла  $\sim 0,10$  мм, и при его оттаивании происходило частичное обнажение клейкой подложки.

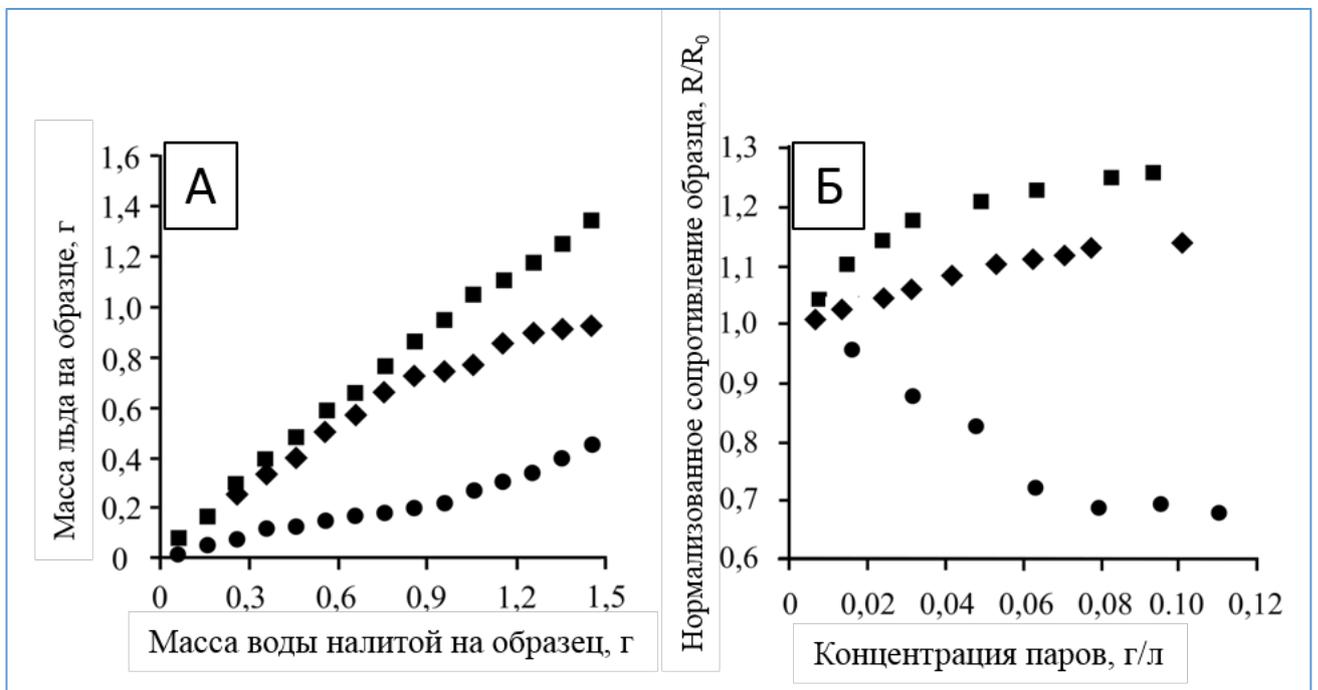


Рисунок 3.38. Иллюстрация прикладных свойств углерода с луковичной структурой. Слева, на рис. А - зависимость массы оледенения от массы вылитой на образец воды. Квадраты – нержавеющая сталь, ромбы – образец с покрытием, нанесенным аэрографом, круги – образец с покрытием, нанесенным наклеиванием. Справа, рис. Б – зависимость сопротивления образца с покрытием от концентрации паров в воздухе, черные квадраты – гексан, ромбы – этиловый спирт, круги – вода. Значения сопротивления нормированы на сопротивление покрытия в чистом воздухе.

Зонная структура углеродных нанобъектов чувствительна к абсорбированным на них веществам. Такое свойство придает предлагаемому

покрытию дополнительный функционал химического сенсора для выявления изменения состава окружающих газов – например, с целью обнаружения утечек на защищаемом объекте. Для демонстрации этой возможности было произведено напыление УЛС с помощью аэрографа на пластину из поливинилхлорида. После чего данный образец был помещен под герметичный колпак, куда поочередно подавались пары этилового спирта, гексана и воды. На рисунке 3.38б представлены данные по зависимости сопротивления образца от концентрации паров в воздухе. Полученные закономерности однозначны, а их форма зависит от полярности абсорбируемого вещества. Следует отметить быстроту реакции покрытия на изменение концентрации паров в обе стороны, при этом данное покрытие не требует нагрева или долгого ожидания для десорбции и возобновления работы.

Проводимость УЛС позволяет использовать предлагаемое покрытие не только для защиты поверхности от влаги, но и для снятия статики. Изучаемый образец продемонстрировал удельное поверхностное сопротивление от 15 до 20 МОм/м, что, согласно ГОСТ 6433.2-71, в некоторых случаях делает его допустимым для использования в качестве антистатического покрытия.

Таким образом был предложен простой способ получения сверхгидрофобного покрытия на основе УЛС, синтезированного экономичным и технологичным методом. Физической причиной возникновения сверхгидрофобных свойств покрытия является развитый рельеф как от отдельных частиц УЛС, так и агломератов. Такой рельеф позволяет воспроизводить эффект лотоса. Также следует отметить, что поскольку химические связи С–С являются неполярными, капля не смачивает поверхность агломератов УЛС и находится при этом в состоянии Кассье. Согласно классической модели Кассье–Бакстера минимизация площади контакта капли с поверхностью приводит к увеличению краевого угла смачивания [203]. Однако для практического применения предлагаемого покрытия необходимо увеличить его механическую стойкость, например, путем добавления в суспензию связующего полимера.

### 3.7 Исследование углерода с луковичной структурой в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях

В настоящий момент литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространённым элементом питания для портативной электроники. Спрос и потребление таких аккумуляторов растут ежегодно, и закономерно встает вопрос о возможной нехватке лития и его замене на более доступный натрий.

Наиболее выгодным с точки зрения эффективности был бы анод из металлического натрия, который до сих пор используют в качестве модельного электрода сравнения, но он непригоден для серийного производства в первую очередь из соображений безопасности. Также стоит отметить металлические или полуметаллические материалы (на основе Si, Ge, Sn, Pb) для анодов, в которых образуются интерметаллиды/сплавы с натрием. Тем не менее, углерод на фоне этих материалов выигрывает и по безопасности, и по наименьшему удельному весу, к тому же, он уже зарекомендовал себя в литий-ионных батареях. В связи с этим, была исследована возможность использования УЛС в качестве анодного материала для натрий-ионных батарей.

Тестирование образцов УЛС проходило в следующих условиях:

*Эксперимент:*

- Гальваностатическое циклирование в двухэлектродной ячейке (10 циклов)
- Пределы потенциала: 0,01 -2,00 В.
- Электрод: композиции «Образец : Сажа (с УПП по БЭТ = 62 м<sup>2</sup>/г): поливинилиденфторид (ПВДФ) = 80:10:10», нанесенные на алюминиевую фольгу
- Противозлектрод: металлический натрий;
- Потенциалы приведены относительно Na/Na<sup>+</sup> при плотности тока 20 мА/г
- Электролит:

1М NaPF<sub>6</sub> в пропиленкарбонат (PC): этиленкарбонат (EC) = 1:1.

Результаты гальваноциклического тестирования УЛС, полученного при граничных условиях синтеза в процессе РОХ с мольным соотношением сырьевых газов O<sub>2</sub>/ПГ = 0,65 и 0,75 представлены в табл. 3.9.

Таблица 3.9. Обратимая электрическая емкость серии образцов углерода с луковичной структурой в безводном электролите 1М NaPF<sub>6</sub> в PC: EC = 1:1.

Образец УЛС, полученный при мольном соотношении O <sub>2</sub> /ПГ	C, мАч/г (10-й цикл)	Q (3-й цикл), %	Q (10-й цикл), %	Деградация за 10 циклов, %
0,65	12	8	21	43
0,75	16	59	76	49
0,65 после отжига на воздухе при 320°C	70	55	77	30
0,75 после отжига на воздухе при 320°C	19	58	78	73

В первую очередь, сразу стоит отметить, что емкость, C, всех образцов УЛС серьезно уступали показателям лучших углеродных материалов из литературных источников, где при использовании так называемых трудногографитируемых образцов углерода авторам удавалось получить емкости около 300 мАч/г [204,205].

На рис. 3.39 показаны результаты гальваностатического циклирования, а также изменение кулоновской эффективности, Q.

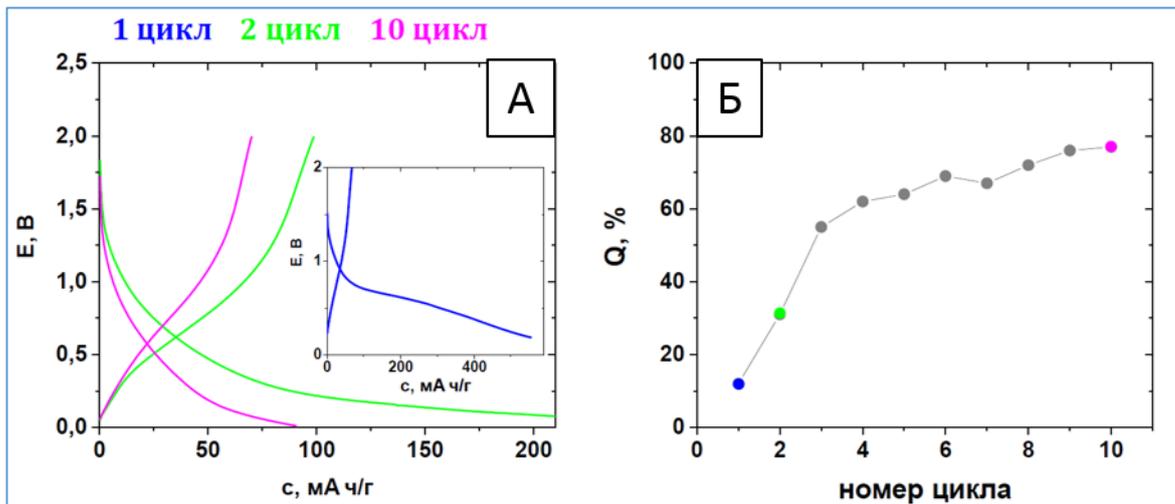


Рисунок 3.39. Гальваностатическое циклирование (А) и изменение кулоновской эффективности (Б) для углерода с луковичной структурой, полученного в процессе частичного окисления при мольном соотношении O<sub>2</sub>/ПГ = 0,65 после отжига на воздухе при температуре 320°C в безводном электролите 1М NaPF<sub>6</sub> в PC: EC = 1:1.

Из анализа табл. 3.9 и рис. 3.39 видно, что образец, полученный при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$  после отжига на воздухе продемонстрировал наивысшую обратимую электрическую емкость в 70 мАч/г с деградацией в 30% за 10 циклов и кулоновской эффективностью более 55% (с третьего цикла).

Известно, что использование систем с различными электролитами позволяет изменять электрическую емкость графитированных углеродных материалов, т.к. при взаимодействии электролита с анодом, на углеродные образцы сильнейшее влияние оказывает сольватирующая оболочка ионов натрия. В связи с этим, были проведены эксперименты в различных неводных электролитах для УЛС, синтезированного при мольном соотношении сырьевых газов  $O_2/ПГ = 0,65$  после отжига на воздухе.

Оказалось, что образцы УЛС после отжига на воздухе показывают большую обратимую электрическую емкость, чем она была до термической обработки. Вероятных причин две: удаление органики и модификация поверхности глобул кислородсодержащими активными группами.

Следует отметить, что исходный образец УЛС, полученный при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$ , имеет величину УПП = 90,24 м<sup>2</sup>/г, а после отжига на воздухе его УПП составляет 118,80 м<sup>2</sup>/г, таким образом, отмечается прирост в 29%, в то время как прирост обратимой электрической емкости составляет 483%. То есть величина доступной УПП не оказывает серьезное влияние на обратимую электрическую емкость, скорее всего остатки ПАУ в образцах УЛС вносят основной вклад в блокирование электрической емкости.

На отожжённом образце УЛС, синтезированном при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$ , было исследовано влияние различных электролитов на его емкостные свойства. Экспериментальные образцы были протестированы в условиях:

- Гальваностатическое циклирование в двухэлектродной ячейке (10 циклов)
- Пределы потенциала: 0,01 -2,00 В.
- Электрод: композиции «УЛС : Сажа (с УПП по БЭТ = 62 м<sup>2</sup>/г): ПВДФ = 80:10:10», нанесенные на алюминиевую фольгу;
- Противозлектрод: металлический натрий;

- Потенциалы приведены относительно  $\text{Na}/\text{Na}^+$  при плотности тока 20 мА/г

- Электролиты:

1М  $\text{NaPF}_6$  в PC:EC= 1:1

1М  $\text{NaPF}_6$  в EC: диэтилкарбонат (DEC)= 1:1

1М  $\text{NaPF}_6$  в PC: фторэтиленкарбонат (FEC) (5%)

1М  $\text{NaPF}_6$  в PC:DEC:FEC (5%)

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10. Влияние электролита на образце углерода с луковичной структурой полученного в процессе парциального окисления при мольном соотношении  $\text{O}_2/\text{ПГ} = 0,65$ .

№	Электролит	C, мАч/г (3 цикл)	Q, % (1 цикл)	Q, % (2 цикл)	Q, % (3 цикл)
1	$\text{NaPF}_6$ в PC:FEC	8	3	27	31
2	$\text{NaPF}_6$ в EC:DEC	57		45	52
3	$\text{NaPF}_6$ в EC:PC	90		31	55
4	$\text{NaPF}_6$ в EC:DEC:FEC	96	12	40	49

Лучший результат в серии экспериментов показывает образец №4, испытанный в безводном электролите 1М  $\text{NaPF}_6$  в EC:DEC:FEC = 1:1. Как видно из рис. 3.40, наивысшая обратимая электрическая емкость для УЛС в условиях данных экспериментов составляет 96 мАч/г с кулоновской эффективностью более 49% после трех циклов.

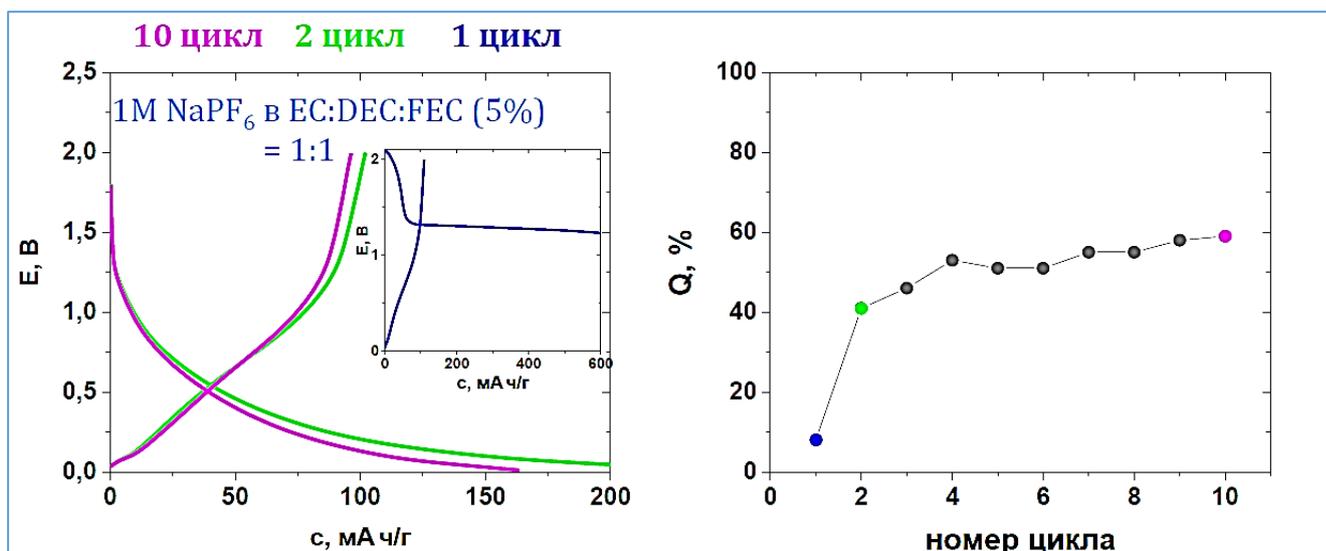


Рисунок 3.40. Гальваностатическое циклирование (А) и изменение кулоновской эффективности (Б) для углерода с луковичной структурой, полученного в процессе частичного окисления при мольном соотношении  $O_2/ПГ = 0,65$  после отжига на воздухе при температуре  $320^\circ\text{C}$  в безводном электролите  $1\text{M NaPF}_6$  в  $\text{EC}:\text{DEC}:\text{FEC} = 1:1$ .

По результатам тестирования обнаружено сильное влияние используемого электролита на результат. Таким образом, подбор оптимального электролита позволяет существенно увеличить емкость анодного материала. Следует отметить, что достигнутые значения по обратимой электрической емкости были увеличены в 12 раз, только за счет изменения композиции смеси полимеров в безводном электролите.

## Заключение

В результате работы по реализации поставленной задачи по созданию оригинальной установки для одновременного получения синтез-газа и УЛС разработана и собрана установка, на которой реализован процесс РОХ ПГ кислородом. Впервые определены технические решения, основные параметры ведения процесса, а также его термодинамические характеристики, которые влияют на получение синтез-газа и УЛС. Показана возможность регулирования процесса РОХ таким образом, чтобы в зависимости от условий ведения синтеза обеспечить получение синтез-газа с мольным соотношением  $H_2/CO$  от 1,68 до 2,04, с одновременным выходом УЛС от 18,19 до 63,57 г/ч с кубометра ПГ.

В ходе исследований экспериментально показано влияние мольного соотношения сырьевых газов  $O_2/ПГ$ , состава сырьевых газов, времени пребывания в реакционной зоне, объёмной скорости на состав, как газовых, так и твердых продуктов процесса РОХ. Установлено, что увеличение времени пребывания в процессе РОХ ПГ позволяет увеличивать выход УЛС, а повышение температуры в зоне конверсии углеводородного сырья позволяет достигать высокой конверсии углеводородного сырья и глубокой графитации УЛС. При этом, введение в процесс паров воды путем сатурации УС оказывает более слабое влияние на образование углеродных депозитов, чем чистота используемого УС. В результате исследовательской и экспериментальной деятельности проработана технологическая схема процесса РОХ с целью получения и сбора УЛС.

Было проведено исследование полученного УЛС методами физико-химического анализа, такими как ТГА, ПЭМ, РЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, РФА, спектроскопия КРС, РФЭС. Установлены основные параметры и физико-химические характеристики синтезированного УЛС. Показано, что в зависимости от условий ведения процесса РОХ образуется УЛС квази-сферической структуры, обладающий термической стабильностью до 620°C на воздухе, с характерным соотношением интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  от 0,815 до 0,849 согласно спектроскопии КРС. Дифракционная картина соответствует дефектной графитированной структуре, удельная площадь

поверхности варьируется от 80 до 100 м<sup>2</sup>/г. Размер отдельных частиц в полученном УЛС составлял от 20 до 60 нм, в зависимости от условий синтеза.

Исследование в условиях высокого давления позволило раскрыть особенности фазовых превращений УЛС. В результате исследования УЛС в условиях высокого давления (до 48 ГПа) с применением пластических деформаций, методом РФЭС выявлено увеличение доли sp<sup>3</sup>-гибридизованного углерода на 50%. Показано, что фазовые переходы в УЛС являются частично обратимыми, хотя, согласно ПЭМ, квази-сферическая концентрическая структура в образцах сохраняется. Рассчитан объемный модуль сжатия, величина которого составила 486±15 ГПа для новой фазы углерода, образованной, на основе УЛС.

Показано, что УЛС может найти практическое применение в решении прикладных задач. На основе УЛС разработана суспензия УЛС/гексан, которая при нанесении на металлическую подложку, дала сверхгидрофобное покрытие. Краевой угол смачивания капли воды на поверхности покрытия составлял 152°. Также исследована возможность использования УЛС в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях. Показано, что максимальная обратная электрическая емкость достижима для безводного электролита 1М NaPF<sub>6</sub> в смеси ЕС:DEC:FEC (5%) = 1:1 составляла 96 мАч/г с кулоновской эффективностью более 49% после трех циклов. Выявлено, что для повышения емкостных характеристик аккумулятора необходима активация поверхности УЛС. Определено, что УПП в меньшей степени влияет на обратную емкость, нежели чем состав электролита или модификация поверхности УЛС.

## Выводы

1. Впервые разработан и экспериментально продемонстрирован способ реализации процесса парциального окисления для одновременного получения углерода с луковичной структурой с выходом от 18,19 до 63,57 г/ч на 1 н.м<sup>3</sup>/ч природного газа и синтез-газа с мольным соотношением H<sub>2</sub>/CO от 1,68 до 2,04 в зависимости от условий ведения процесса.

2. Определено влияние основных параметров процесса парциального окисления на синтез углерода с луковичной структурой. В результате экспериментального исследования процесса было установлено, что одновременное получение синтез-газа и углерода с луковичной структурой возможно в интервале мольных соотношений O<sub>2</sub>/ПГ от 0,65 до 0,75. Уменьшение линейной скорости потока в зоне конверсии и на выходе из сопла положительно сказывается на выходе углерода с луковичной структурой и конверсии ПГ.

3. Установлены физико-химические закономерности изменения свойств углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления при различных мольных соотношениях O<sub>2</sub>/ПГ. Регулирование мольного соотношения сырьевых газов позволяет влиять на физико-химические свойства углерода с луковичной структурой.

4. Впервые проведено исследование углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления, в условиях высокого давления (до 48 ГПа) с применением пластических деформаций в алмазных наковальнях. Углерод с луковичной структурой подвергается частично обратимому фазовому переходу под давлением.

5. При исследовании прикладных свойств углерода с луковичной структурой, показано, что защитное покрытие на основе суспензии УЛС/гексан с концентрацией углеродного компонента 2-3 мг/мл обладает сверхгидрофобностью. Краевой угол смачивания капли на поверхности покрытия составляет 152° уже на 6-7 слое, с углом началом скольжения капли 3,7°. Также обнаружено, что углерод с луковичной структурой может быть использован в качестве анода в натрий-ионных батареях. Обратимая электрическая емкость, полученная в безводном

электролите 1M NaPF<sub>6</sub> в ЕС:DEC:FEC (5%) = 1:1, после трех циклов составляла 96 мАч/г с кулоновской эффективностью более 49%.

**Список литературы:**

1. Paris Agreement [Электронный ресурс]. 2016. URL: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/ru/about/paris-agreement-climate-change/> (дата обращения: 20.02.2020).
2. Station A. GGFR Technology Overview – Utilization of Small-Scale Associated Gas [Электронный ресурс]. 2017. № April 2017. URL: <https://www.worldbank.org/en/news/press-release/2018/07/17/new-satellite-data-reveals-progress-global-gas-flaring-declined-in-2017> (дата обращения: 20.02.2020).
3. Министерство Энергетики Российской Федерации, добыча газа [Электронный ресурс]. 2020. URL: <https://minenergo.gov.ru/opendata/7705847529-dobychagaza> (дата обращения: 20.02.2020).
4. Голубева И.А., Худяков Д.С., Родина Е.В. Перспективы развития нефтегазохимии в России . Проектируемые и строящиеся нефтегазохимические комплексы // НефтеГазоХимия. 2019. Т. 2. С. 5–12.
5. Соловьянов А.А. Проблемы использования попутного нефтяного газа в России // НефтеГазоХимия. 2012. Т. 2. С. 12–16.
6. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов. Москва: Издательство Юрайт, 2020. 723 с.
7. Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А. Конверсия природного газа для совместных производств метано-водород, метанол-аммиак // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6, № 4. С. 4–8.
8. Aasberg-Petersen K., Dybkjær I., Ovesen C. V., Schjødt N.C., et al. Natural gas to synthesis gas - Catalysts and catalytic processes // J. Nat. Gas Sci. Eng. Elsevier B.V, 2011. Vol. 3, № 2. P. 423–459.
9. Ortega C. Gas to liquids: historical development of GTL technology in Shell // Green Process. Synth. 2014. Vol. 3, № 5.
10. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam

- irradiation // *Nature*. 1992. Vol. 359, № 6397. P. 707–709.
11. Iwamura E., Kinoshita T. Onion-like carbon film and its production: pat. US 2002/0061397 A1 USA. United States, 2002.
  12. Joly-Pottuz L., Bucholz E.W., Matsumoto N., Phillpot S.R., et al. Friction Properties of Carbon Nano-Onions from Experiment and Computer Simulations // *Tribol. Lett.* 2010. Vol. 37, № 1. P. 75–81.
  13. Mykhailiv O., Zubyk H., Plonska-Brzezinska M.E. Carbon nano-onions: Unique carbon nanostructures with fascinating properties and their potential applications // *Inorganica Chim. Acta*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 468, № July. P. 49–66.
  14. Grace W.R. Biomass-derived Syngas Utilization for Fuels and Chemicals // *RTI Int.* 2008.
  15. López Nieto J.M., Solsona B. Gas phase heterogeneous partial oxidation reactions // *Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis*. 2018. 211–286 p.
  16. Wilhelm D., Simbeck D., Karp A., Dickenson R.. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook // *Fuel Process. Technol.* 2001. Vol. 71, № 1–3. P. 139–148.
  17. Crews M.A., Shumake B.G. Hydrogen Production // *Springer Handbooks*. 2017. P. 787–816.
  18. Aasberg-Petersen K., Christensen T.S., Dybkjaer I., Sehested J., et al. Synthesis gas production for FT synthesis // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. P. 258–405.
  19. Vascellari M., Xu H., Hartl S., Hunger F., et al. Flamelet/progress variable modeling of partial oxidation systems: From laboratory flames to pilot-scale reactors // *Chem. Eng. Sci.* Elsevier, 2015. Vol. 134. P. 694–707.
  20. Albrecht B. Reactor Modeling and Process Analysis for Partial Oxidation of Natural Gas. University of Twente, 2004. 1–135 p.
  21. Welaya Y.M.A., El Gohary M.M., Ammar N.R. Steam and partial oxidation reforming options for hydrogen production from fossil fuels for PEM fuel cells // *Alexandria Eng. J. Faculty of Engineering, Alexandria University*, 2012. Vol. 51, № 2. P. 69–75.

22. Tonkovich A.Y., Perry S., Wang Y., Qiu D., et al. Microchannel process technology for compact methane steam reforming // Chem. Eng. Sci. 2004. Vol. 59, № 22–23. P. 4819–4824.
23. Eastman D. Synthesis Gas by Partial Oxidation // Ind. Eng. Chem. 1956. Vol. 48, № 7. P. 1118–1122.
24. Chaubey R., Sahu S., James O.O., Maity S. A review on development of industrial processes and emerging techniques for production of hydrogen from renewable and sustainable sources // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013.
25. Sengodan S., Lan R., Humphreys J., Du D., et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications // Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 82, № October 2017. P. 761–780.
26. Meng B., Zhang H., Zhao Z., Wang X., et al. A novel LaGa 0.65 Mg 0.15 Ni 0.20 O 3– $\delta$  perovskite catalyst with high performance for the partial oxidation of methane to syngas // Catal. Today. 2016. Vol. 259. P. 388–392.
27. Keiski R.L., Ojala S., Huuhtanen M., Kolli T., et al. Partial oxidation (POX) processes and technology for clean fuel and chemical production // Advances in Clean Hydrocarbon Fuel Processing: Science and Technology. Woodhead Publishing Limited, 2011. 262–286 p.
28. Smith C.H., Pineda D.I., Zak C.D., Ellzey J.L. Conversion of jet fuel and butanol to syngas by filtration combustion // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 38, № 2. P. 879–889.
29. Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Д. Достижения В Производстве Синтез - Газа // Российский Химический Журнал. 2000. Т. XLIV, № Катализ на пути в XXI век. С. 34–42.
30. Rostrup-Nielsen J.R. Production of synthesis gas // Catal. Today. 1993. Vol. 18, № 4. P. 305–324.
31. Spath P.L., Dayton D.C. Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas // National Renewable Energy Laboratory.

2003. № December. 1–160 p.
32. Bockhorn H., Schäfer T. Growth of Soot Particles in Premixed Flames by Surface Reactions // Springer Series in Chemical Physics. 1994. P. 253–274.
  33. Förster T., Voloshchuk Y., Richter A., Meyer B. 3D numerical study of the performance of different burner concepts for the high-pressure non-catalytic natural gas reforming based on the Freiberg semi-industrial test facility HP POX // Fuel. 2017. Vol. 203. P. 954–963.
  34. Richter A., Seifert P., Compart F., Tischer P., et al. A large-scale benchmark for the CFD modeling of non-catalytic reforming of natural gas based on the Freiberg test plant HP POX // Fuel. Elsevier Ltd, 2015. Vol. 152. P. 110–121.
  35. Menon R., Vakil T., Hawkins M., Saunders G. Industrial gas partnership enables upgrade at BP refinery // Oil Gas J. 2001. Vol. 99, № 12. P. 70.
  36. Hoek A., Kersten L.B.J.M. The Shell Middle Distillate Synthesis process: technology, products and perspective // Studies in Surface Science and Catalysis. 2004. P. 25–30.
  37. Senden M., Martens F., Steenge W., Klein Nagelvoort R. Shell's GTL: Its Technology and Design, Its Operation and Products // International Petroleum Technology Conference. International Petroleum Technology Conference, 2005. P. 1167–1170.
  38. Kaydouh M.N., Hassan N. El, Davidson A., Casale S., et al. Highly active and stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by a “two solvents” method for dry reforming of methane // Microporous Mesoporous Mater. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 220, № 15. P. 99–109.
  39. Dybkjaer I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas — an overview of available processes // Fuel Process. Technol. 1995. Vol. 42, № 2–3. P. 85–107.
  40. Tindall B., Crews M. Alternative technologies to steam-methane reforming : Refining developments // Hydrocarb. Process. (International ed.). 1995. Vol. 74, № 11. P. 75–82.
  41. Kuroda Y., Takemura T., Kume N., Okamoto K., et al. Autothermal Reforming of

- Natural Gas to Synthesis Gas // Sand2007-2331. 2007. Vol. 125, № April. P. 50.
42. ZHU J. Reaction scheme of partial oxidation of methane to synthesis gas over yttrium-stabilized zirconia // *J. Catal.* 2004. Vol. 225, № 2. P. 388–397.
  43. Zhu Q., Zhao X., Deng Y. Advances in the partial oxidation of methane to synthesis gas // *J. Nat. Gas Chem.* 2004. Vol. 13, № 4. P. 191–203.
  44. Dissanayake D., Rosynek M.P., Kharas K.C., Lunsford J.H. Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst // *J. Catal.* 1991. Vol. 132, № 1. P. 117–127.
  45. Han S., Park J., Song S., Chun K.M. Experimental and numerical study of detailed reaction mechanism optimization for syngas (H<sub>2</sub> + CO) production by non-catalytic partial oxidation of methane in a flow reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* Elsevier Ltd, 2010. Vol. 35, № 16. P. 8762–8771.
  46. Savchenko V.I., Nikitin A. V., Sedov I. V., Ozerskii A. V., et al. The role of homogeneous steam reforming of acetylene in the partial oxidation of methane to syngas in matrix type converters // *Chem. Eng. Sci.* Elsevier LTD, 2019. Vol. 207. P. 744–751.
  47. Li C., Burke N., Gerdes K., Patel J. The undiluted, non-catalytic partial oxidation of methane in a flow tube reactor – An experimental study using indirect induction heating // *Fuel.* 2013. Vol. 109, № March. P. 409–416.
  48. Li C., Kuan B., Lee W.J., Burke N., et al. The non-catalytic partial oxidation of methane in a flow tube reactor using indirect induction heating - An experimental and kinetic modelling study // *Chem. Eng. Sci.* 2018. Vol. 187. P. 189–199.
  49. Guiberti T.F., Garnier C., Scouflaire P., Caudal J., et al. Experimental and numerical analysis of non-catalytic partial oxidation and steam reforming of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures including the impact of radiative heat losses // *Int. J. Hydrogen Energy.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 41, № 20. P. 8616–8626.
  50. Chen W.H., Guo Y.Z., Chen C.C. Methanol partial oxidation accompanied by heat recirculation in a Swiss-roll reactor // *Appl. Energy.* Elsevier, 2018. Vol. 232, № June. P. 79–88.
  51. Li Q., Wang T., Liu Y., Wang D. Experimental study and kinetics modeling of

- partial oxidation reactions in heavily sooting laminar premixed methane flames // Chem. Eng. J. Elsevier B.V., 2012. Vol. 207–208. P. 235–244.
52. Ge Z., Guo L., Jin H. Hydrogen production by non-catalytic partial oxidation of coal in supercritical water: The study on reaction kinetics // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 42, № 15. P. 9660–9666.
  53. Navalho J.E.P., Frenzel I., Loukou A., Pereira J.M.C., et al. Catalytic partial oxidation of methane rich mixtures in non-adiabatic monolith reactors // Int. J. Hydrogen Energy. Elsevier Ltd, 2013. Vol. 38, № 17. P. 6989–7006.
  54. Guo W., Wu Y., Dong L., Chen C., et al. Simulation of non-catalytic partial oxidation and scale-up of natural gas reformer // Fuel Process. Technol. Elsevier B.V., 2012. Vol. 98. P. 45–50.
  55. Jafargholi M., Giannakopoulos G.K., Frouzakis C.E., Boulouchos K. Laminar syngas–air premixed flames in a closed rectangular domain: DNS of flame propagation and flame/wall interactions // Combust. Flame. Elsevier Inc., 2018. Vol. 188. P. 453–468.
  56. Liu F., Consalvi J.-L., Fuentes A. Effects of water vapor addition to the air stream on soot formation and flame properties in a laminar coflow ethylene/air diffusion flame // Combust. Flame. The Combustion Institute., 2014. Vol. 161, № 7. P. 1724–1734.
  57. Voloshchuk Y., Vascellari M., Hasse C., Meyer B., et al. Numerical study of natural gas reforming by non-catalytic partial oxidation based on the Virtuhcon Benchmark // Chem. Eng. J. Elsevier B.V., 2017. Vol. 327. P. 307–319.
  58. Amirshaghghi H., Zamaniyan A., Ebrahimi H., Zarkesh M. Numerical simulation of methane partial oxidation in the burner and combustion chamber of autothermal reformer // Appl. Math. Model. Elsevier Inc., 2010. Vol. 34, № 9. P. 2312–2322.
  59. Brüggemann P., Seifert P., Meyer B., Müller-Hagedorn M. Influence of temperature and pressure on the non-catalytic partial oxidation of natural gas // Chem. Prod. Process Model. 2010. Vol. 5, № 1.
  60. Gardiner W., Lissianski V., Qin Z., Smith G., et al. The GRI-Mech(TM) Model for Natural Gas Combustion and NO Formation and Removal Chemistry // Fifth

- International Conference on Technologies and Combustion for a Clean Environment. 1999.
61. Hughes K.J., Turányi T., Clague A.R., Pilling M.J. Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane // *Int. J. Chem. Kinet.* 2001. Vol. 33, № 9. P. 513–538.
  62. Konnov A.A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism // *Combust. Flame.* 2009. Vol. 156, № 11. P. 2093–2105.
  63. НИКИТИН А.В., Савченко В.И., Седов И.В., Тимофеев К.А., et al. Матричная конверсия метана в синтез-газ с низким содержанием азота // *Горение и взрыв.* 2017. Т. 10, № 1. С. 28–33.
  64. Belyaev A.A., Nikitin A. V., Toktaliev P.D., Vlasov P.A., et al. Analysis of Literature Models of Oxidation of Methane At Moderate Temperatures // *Goren. i vzryv — Combust. Explos.* 2018. Vol. 11, № 01. P. 19–26.
  65. НИКИТИН А.В., Озерский А.В., Тимофеев К.А., Комаров И.К., et al. Влияние добавок водяного пара на процесс матричной конверсии метана в синтез-газ. 2018. Т. 11, № 2. С. 18–23.
  66. Harris S.J., Weiner A.M. Determination of the Rate Constant for Soot Surface Growth // *Combust. Sci. Technol.* 1983. Vol. 32, № 5–6. P. 267–275.
  67. Ye P., Sjöberg E., Hedlund J. Air separation at cryogenic temperature using MFI membranes // *Microporous Mesoporous Mater.* Elsevier Inc., 2014. Vol. 192. P. 14–17.
  68. Ebrahimi A., Ziabasharhagh M. Optimal design and integration of a cryogenic Air Separation Unit (ASU) with Liquefied Natural Gas (LNG) as heat sink, thermodynamic and economic analyses // *Energy.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 126. P. 868–885.
  69. Mehrpooya M., Zonouz M.J. Analysis of an integrated cryogenic air separation unit, oxy-combustion carbon dioxide power cycle and liquefied natural gas regasification process by exergoeconomic method // *Energy Convers. Manag.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 139. P. 245–259.

70. Adamson R., Hobbs M., Silcock A., Willis M.J. Steady-state optimisation of a multiple cryogenic air separation unit and compressor plant // *Appl. Energy*. The Author(s), 2017. Vol. 189. P. 221–232.
71. A process for preparing synthesis gas: pat. WO 97/22547 USA. United States, 1996. P. 1–18.
72. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. Красанд, 2011. 590 с.
73. Echigo R. Effective Conversion Method between Gas Enthalpy and Thermal Radiation and Its Application to Industrial Furnaces (In Japanese) // *Trans. Japan Soc. Mech. Eng. Ser. B*. 1982. Vol. 48, № 435. P. 2315–2323.
74. Al-Hamamre Z., Vos S., Trimis D. Hydrogen production by thermal partial oxidation of hydrocarbon fuels in porous media based reformer // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. Vol. 34, № 2. P. 827–832.
75. Al-Hamamre Z., Al-Zoubi A. The use of inert porous media based reactors for hydrogen production // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, № 5. P. 1971–1986.
76. Loukou A., Frenzel I., Klein J., Trimis D. Experimental study of hydrogen production and soot particulate matter emissions from methane rich-combustion in inert porous media // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. Vol. 37, № 21. P. 16686–16696.
77. Dhamrat R.S., Ellzey J.L. Numerical and experimental study of the conversion of methane to hydrogen in a porous media reactor // *Combust. Flame*. 2006. Vol. 144, № 4. P. 698–709.
78. Шмелев В.М., Николаев В.М., Арутюнов В.С. Эффективные горелочные устройства на основе объемных матриц // *Газохимия*. 2009. Т. Июль-Август. С. 28–34.
79. Арутюнов В.С., Синев М.Ю., Шмелев В.М., Кирюшин А.А. Газохимическая конверсия попутного газа для малой энергетики // *Газохимия*. 2010. Т. Январь-Фев. С. 16–20.
80. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительная конверсия метана // *Успехи*

- химии. 2005. Т. 74, № 12. С. 1216–1245.
81. Арутюнов В.С., Стрекова Л.Н., Тавадян Л.А. Новые направления в окислительной конверсии природных и попутных газов // Химический журнал Армении. 2012. Т. 65, № 4. С. 428–446.
  82. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения(обзор) // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 6. С. 137–156.
  83. Bockhorn H. Soot Formation in Combustion // Springer-Verlag / ed. Bockhorn H. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1994. Vol. 59, № 2. 319–319 p.
  84. Richter H., Howard J.. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways // Prog. Energy Combust. Sci. 2000. Vol. 26, № 4–6. P. 565–608.
  85. Homann K.H., Wagner H.G. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // Symp. Combust. 1967. Vol. 11, № 1. P. 371–379.
  86. Haynes B.S., Jander H., Mätzing H., Wagner H.G. The influence of gaseous additives on the formation of soot in premixed flames // Symp. Combust. 1982. Vol. 19, № 1. P. 1379–1385.
  87. Ostroumova G., Orekhov N., Stegailov V. Reactive molecular-dynamics study of onion-like carbon nanoparticle formation // Diam. Relat. Mater. Elsevier B.V, 2019. Vol. 94. P. 14–20.
  88. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.В., Колесова О.И., et al. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // Кинетика и катализ. 2000. Vol. 41, № 1. P. 102–111.
  89. Frenklach M. Reaction mechanism of soot formation in flames // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4, № 11. P. 2028–2037.
  90. Desgroux P., Faccinetto A., Mercier X., Mouton T., et al. Comparative study of the soot formation process in a “nucleation” and a “sooting” low pressure premixed methane flame // Combust. Flame. Elsevier Inc., 2017. Vol. 184. P. 153–166.
  91. Liu P., Li Z., Roberts W.L. The growth of PAHs and soot in the post-flame region // Proc. Combust. Inst. Elsevier Inc., 2019. Vol. 37, № 1. P. 977–984.

92. Harris S. Chemical Kinetics of Soot Particle Growth // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1985. Vol. 36, № 1. P. 31–52.
93. Dasch C.J. The decay of soot surface growth reactivity and its importance in total soot formation // *Combust. Flame.* 1985. Vol. 61, № 3. P. 219–225.
94. Wang H. Formation of nascent soot and other condensed-phase materials in flames // *Proc. Combust. Inst.* 2011. Vol. 33, № 1. P. 41–67.
95. Bachmann M., Wiese W., Homann K.-H. PAH and aromers: Precursors of fullerenes and soot // *Symp. Combust.* 1996. Vol. 26, № 2. P. 2259–2267.
96. Calcote H.F. Mechanisms of soot nucleation in flames—A critical review // *Combust. Flame.* 1981. Vol. 42, № C. P. 215–242.
97. Frenklach M., Ebert L.B. Comment on the proposed role of spheroidal carbon clusters in soot formation // *J. Phys. Chem.* 1988. Vol. 92, № 2. P. 561–563.
98. Ahrens J., Bachmann M., Baum T., Griesheimer J., et al. Fullerenes and their ions in hydrocarbon flames // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 1994.
99. Wey C., Powell E.A., Jagoda J.I. The effect on soot formation of oxygen in the fuel of a diffusion flame // *Symp. Combust.* 1985. Vol. 20, № 1. P. 1017–1024.
100. Zhang Q.L., O'Brien S.C., Heath J.R., Liu Y., et al. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90, № 4. P. 525–528.
101. Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L., et al. Raman identification of onion-like carbon // *Carbon N. Y.* 1998. Vol. 36, № 5–6. P. 821–826.
102. Iijima S. Direct observation of the tetrahedral bonding in graphitized carbon black by high resolution electron microscopy // *J. Cryst. Growth.* 1980. Vol. 50, № 3. P. 675–683.
103. Kroto H.W., McKay K. The formation of quasi-icosahedral spiral shell carbon particles // *Nature.* 1988. Vol. 331, № 6154. P. 328–331.
104. Ugarte D. Onion-like graphitic particles // *Carbon N. Y.* 1995. Vol. 33, № 7. P. 989–993.
105. Ugarte D. Morphology and structure of graphitic soot particles generated in arc-

- discharge C60 production // Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 198, № 6. P. 596–602.
106. Ugarte D. Canonical Structure of Large Carbon Clusters:  $C_n$ ,  $n > 100$  // Europhys. Lett. 1993. Vol. 22, № 1. P. 45–50.
107. Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. Review: Carbon onions for electrochemical energy storage // J. Mater. Chem. A. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 9. P. 3172–3196.
108. Kroto H.W. Carbon onions introduce new flavour to fullerene studies // Nature. 1992. Vol. 359, № 6397. P. 670–671.
109. Jiang L., Wang Z., Geng D., Lin Y., et al. Structure and electromagnetic properties of both regular and defective onion-like carbon nanoparticles // Carbon N. Y. 2015. Vol. 95. P. 910–918.
110. Ruan C., Lian Y. Purification of carbon nano-onions fabricated by arc discharge // Fullerenes Nanotub. Carbon Nanostructures. 2015. Vol. 23, № 6. P. 488–493.
111. Nanooions C., Discharge S.A., Extraction L. Arc Discharge Carbon Nanooions Purification by Liquid-Liquid Extraction // An. la Acad. Ciencias Cuba. 2019. Vol. 12, № 1. P. 1–10.
112. Codorniu Pujals D., Rodríguez Garcés D., Arias de Fuentes O., Desdín García L. XPS of carbon nanostructures obtained by underwater arc discharge of graphite electrodes // Nucleus. 2018. № 64. P. 15–18.
113. Zhang L., Zhou Q., Zhao H., Ruan C., et al. The arc-discharged Ni-cored carbon onions with enhanced microwave absorption performances // Mater. Lett. Elsevier B.V., 2020. Vol. 265. P. 127408.
114. Ugarte D. Formation mechanism of quasi-spherical carbon particles induced by electron bombardment // Chem. Phys. Lett. 1993. Vol. 207, № 4–6. P. 473–479.
115. Roy D., Chhowalla M., Wang H., Sano N., et al. Characterisation of carbon nano-onions using Raman spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 373, № 1–2. P. 52–56.
116. Sano N., Wang H., Alexandrou I., Chhowalla M., et al. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water // J. Appl. Phys. 2002. Vol. 92, № 5. P. 2783–2788.

117. Borgohain R., Yang J., Selegue J.P., Kim D.Y. Controlled synthesis, efficient purification, and electrochemical characterization of arc-discharge carbon nano-onions // *Carbon* N. Y. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 66. P. 272–284.
118. Zheng Y., Ma Y., Tao Q., Li Y., et al. Pressure induced structural transition of small carbon nano-onions // *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 4. P. 2914–2919.
119. Moseenkov S.I., Kuznetsov V.L., Ishchenko A. V. Change in sizes of carbon aggregates and primary particles of the onion-like carbon synthesized by high-temperature annealing of nanodiamond // *Russ. Chem. Bull.* 2014. Vol. 63, № 3. P. 599–604.
120. Shenderova O., Grishko V., Cunningham G., Moseenkov S., et al. Onion-like carbon for terahertz electromagnetic shielding // *Diam. Relat. Mater.* 2008.
121. Kuznetsov V.L., Butenko Y.V. Nanodiamond Graphitization and Properties of Onion-Like Carbon // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. P. 199–216.
122. Cebik J., McDonough J.K., Peerally F., Medrano R., et al. Raman spectroscopy study of the nanodiamond-to-carbon onion transformation // *Nanotechnology*. 2013.
123. Xiao J., Ouyang G., Liu P., Wang C.X., et al. Reversible Nanodiamond-Carbon Onion Phase Transformations // *Nano Lett.* 2014. Vol. 14, № 6. P. 3645–3652.
124. Koudoumas E., Kokkinaki O., Konstantaki M., Couris S., et al. Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 357, № 5–6. P. 336–340.
125. Tkachev E.N., Romanenko A.I., Zhdanov K.R., Anikeeva O.B., et al. Electrophysical Properties of Onion-Like Carbon // *Russ. Phys. J.* 2016. Vol. 59, № 2. P. 171–176.
126. Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Y. V., Mal'kov I.Y., et al. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond // *Chem. Phys. Lett.* 1994. Vol. 222, № 4. P. 343–348.
127. Xie F.Y., Xie W.G., Gong L., Zhang W.H., et al. Surface characterization on

- graphitization of nanodiamond powder annealed in nitrogen ambient // *Surf. Interface Anal.* 2010. Vol. 42, № 9. P. 1514–1518.
128. Chen J., Deng S.Z., Chen J., Yu Z.X., et al. Graphitization of nanodiamond powder annealed in argon ambient // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 74, № 24. P. 3651–3653.
129. Aleksenskii A.E., Baidakova M. V., Vul' A.Y., Dideikin A.T., et al. Effect of hydrogen on the structure of ultradisperse diamond // *Phys. Solid State.* 2000. Vol. 42, № 8. P. 1575–1578.
130. Mohapatra D., Dhakal G., Sayed M.S., Subramanya B., et al. Sulfur Doping: Unique Strategy To Improve the Supercapacitive Performance of Carbon Nano-onions // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2019. Vol. 11, № 8. P. 8040–8050.
131. Zhao H., Shi Q., Han Z., Gong H., et al. Anomalous thermal stability in supergiant onion-like carbon fullerene // *Carbon N. Y. Elsevier Ltd*, 2018. Vol. 138. P. 243–256.
132. Choucair M., Stride J.A. The gram-scale synthesis of carbon onions // *Carbon N. Y. Elsevier Ltd*, 2012. Vol. 50, № 3. P. 1109–1115.
133. Bystrzejewski M., Rummeli M.H., Gemming T., Lange H., et al. Catalyst-free synthesis of onion-like carbon nanoparticles // *New Carbon Mater.* 2010. Vol. 25, № 1. P. 1–8.
134. Sawant S.Y., Somani R.S., Panda A.B., Bajaj H.C. Formation and characterization of onions shaped carbon soot from plastic wastes // *Mater. Lett. Elsevier*, 2013. Vol. 94. P. 132–135.
135. Garcia-Martin T., Rincon-Arevalo P., Campos-Martin G. Method to obtain carbon nano-onions by pyrolysis of propane // *Open Phys.* 2013. Vol. 11, № 11. P. 1548–1558.
136. Manawi Y.M., Ihsanullah, Samara A., Al-Ansari T., et al. A review of carbon nanomaterials' synthesis via the chemical vapor deposition (CVD) method // *Materials (Basel)*. 2018. Vol. 11, № 5.
137. Ruan C., Li Z., Zhang D., Yuan X., et al. A scalable chemical vapor deposition synthesis of high purity hollow carbon onions // *Carbon N. Y. Elsevier B.V.*,

2020. Vol. 161. P. 622–628.
138. He C., Zhao N., Du X., Shi C., et al. Low-temperature synthesis of carbon onions by chemical vapor deposition using a nickel catalyst supported on aluminum // *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54, № 4. P. 689–693.
139. He C.N., Shi C.S., Du X.W., Li J.J., et al. TEM investigation on the initial stage growth of carbon onions synthesized by CVD // *J. Alloys Compd.* 2008. Vol. 452, № 2. P. 258–262.
140. Chen X., Deng F., Wang J., Yang H., et al. New method of carbon onion growth by radio-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition // *Chem. Phys. Lett.* 2001. Vol. 336, № 3–4. P. 201–204.
141. Khan K., Tareen A.K., Aslam M., Zhang Y., et al. Facile Synthesis of Mayenite Electride Nanoparticles Encapsulated in Graphitic Shells Like Carbon Nano Onions: Non-noble-metal Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction (ORR) // *Front. Chem.* 2020. Vol. 7, № January.
142. Xiao J., Yao M., Zhu K., Zhang D., et al. Facile synthesis of hydrogenated carbon nanospheres with a graphite-like ordered carbon structure // *Nanoscale.* 2013. Vol. 5, № 22. P. 11306.
143. Chung D.H., Lin T.H., Hou S.S. Flame synthesis of carbon nano-onions enhanced by acoustic modulation // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21, № 43.
144. Mohapatra D., Badrayyana S., Parida S. Facile wick-and-oil flame synthesis of high-quality hydrophilic onion-like carbon nanoparticles // *Mater. Chem. Phys.* Elsevier B.V, 2016. Vol. 174, № November 2017. P. 112–119.
145. Sun W., Zhang X., Jia H.R., Zhu Y.X., et al. Water-Dispersible Candle Soot–Derived Carbon Nano-Onion Clusters for Imaging-Guided Photothermal Cancer Therapy // *Small.* 2019. Vol. 15, № 11. P. 1–13.
146. Hou S.S., Chung D.H., Lin T.H. High-yield synthesis of carbon nano-onions in counterflow diffusion flames // *Carbon N. Y.* Elsevier Ltd, 2009. Vol. 47, № 4. P. 938–947.
147. Li C., Li M., Wang X., Feng W., et al. Novel carbon nanoparticles derived from biodiesel soot as lubricant additives // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 8.

148. Luo N., Xiang J.X., Shen T., Liang H.L., et al. One-step gas-liquid detonation synthesis of carbon nano-onions and their tribological performance as lubricant additives // *Diam. Relat. Mater.* Elsevier, 2019. Vol. 97, № June. P. 107448.
149. Holmberg K., Erdemir A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions // *Friction*. 2017. Vol. 5, № 3. P. 263–284.
150. Tevet O., Von-Huth P., Popovitz-Biro R., Rosentsveig R., et al. Friction mechanism of individual multilayered nanoparticles // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2011. Vol. 108, № 50. P. 19901–19906.
151. Joly-Pottuz L., Vacher B., Ohmae N., Martin J.M., et al. Anti-wear and Friction Reducing Mechanisms of Carbon Nano-onions as Lubricant Additives // *Tribol. Lett.* 2008. Vol. 30, № 1. P. 69–80.
152. Su F., Chen G., Huang P. Lubricating performances of graphene oxide and onion-like carbon as water-based lubricant additives for smooth and sand-blasted steel discs // *Friction*. 2020. Vol. 8, № 1. P. 47–57.
153. Portet C., Yushin G., Gogotsi Y. Electrochemical performance of carbon onions, nanodiamonds, carbon black and multiwalled nanotubes in electrical double layer capacitors // *Carbon N. Y.* 2007. Vol. 45, № 13. P. 2511–2518.
154. McDonough J.K., Gogotsi Y. Carbon Onions: Synthesis and Electrochemical Applications // *Interface Mag.* 2013. Vol. 22, № 3. P. 61–66.
155. Gao Y., Zhou Y.S., Qian M., He X.N., et al. Chemical activation of carbon nano-onions for high-rate supercapacitor electrodes // *Carbon N. Y.* Elsevier Ltd, 2013. Vol. 51, № 1. P. 52–58.
156. Jäckel N., Weingarth D., Zeiger M., Aslan M., et al. Comparison of carbon onions and carbon blacks as conductive additives for carbon supercapacitors in organic electrolytes // *J. Power Sources*. 2014. Vol. 272. P. 1122–1133.
157. Pech D., Brunet M., Durou H., Huang P., et al. Ultrahigh-power micrometre-sized supercapacitors based on onion-like carbon // *Nat. Nanotechnol.* Nature Publishing Group, 2010. Vol. 5, № 9. P. 651–654.
158. Ozoemena K.I., Raju K., Ejikeme P.M., Ozoemena K.I. High-performance Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/onion-like carbon (OLC) nanohybrid pseudocapacitor: Unravelling the

- intrinsic properties of OLC against other carbon supports // *Carbon N. Y.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 117. P. 20–32.
159. Bartelmess J., Giordani S. Carbon nano-onions (multi-layer fullerenes): chemistry and applications // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2014. Vol. 5, № 1. P. 1980–1998.
  160. Plonska-Brzezinska M.E., Dubis A.T., Lapinski A., Villalta-Cerdas A., et al. Electrochemical Properties of Oxidized Carbon Nano-Onions: DRIFTS-FTIR and Raman Spectroscopic Analyses // *ChemPhysChem.* 2011. Vol. 12, № 14. P. 2659–2668.
  161. Plonska-Brzezinska M.E., Lapinski A., Wilczewska A.Z., Dubis A.T., et al. The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis // *Carbon N. Y.* 2011. Vol. 49, № 15. P. 5079–5089.
  162. Keller N., Maksimova N.I., Roddatis V. V, Schur M., et al. The Catalytic Use of Onion-Like Carbon Materials for Styrene Synthesis by Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene // *Angew. Chemie Int. Ed.* 2002. Vol. 41, № 11. P. 1885.
  163. Su D., Maksimova N.I., Mestl G., Kuznetsov V.L., et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over ultra-dispersed diamond and onion-like carbon // *Carbon N. Y.* 2007. Vol. 45, № 11. P. 2145–2151.
  164. Luszczyn J., Plonska-Brzezinska M.E., Palkar A., Dubis A.T., et al. Small Noncytotoxic Carbon Nano-Onions: First Covalent Functionalization with Biomolecules // *Chem. - A Eur. J.* 2010. Vol. 16, № 16. P. 4870–4880.
  165. Choi I. Laser-Induced Graphitic Shells for Enhanced Durability and Highly Active Oxygen Reduction Reaction: research-article // *ACS Appl. Energy Mater.* American Chemical Society, 2019. Vol. 2, № 4. P. 2552–2560.
  166. Fu Y., Liu Y., Li H. Onion-like carbon-modified TiO<sub>2</sub> coating by suspension plasma spray with enhanced photocatalytic performances // *J. Nanoparticle Res.* 2019. Vol. 21, № 8.
  167. Macutkevicius J., Adomavicius R., Krotkus A., Seliuta D., et al. Terahertz probing of onion-like carbon-PMMA composite films // *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, № 7–10. P. 1608–1612.

168. Maksimenko S.A., Rodionova V.N., Slepyan G.Y., Karpovich V.A., et al. Attenuation of electromagnetic waves in onion-like carbon composites // *Diam. Relat. Mater.* 2007. Vol. 16, № 4–7. P. 1231–1235.
169. Деревич И.В., Фокина А.Ю. Численное моделирование капельного охлаждения продуктов конверсии метана в синтез-газ // *Инженерный журнал наука и инновации.* 2013. Т. 20, № 8. С. 1–20.
170. Scenna R., Gupta A.K. Dry and wet partial oxidation in a distributed reactor // *Int. J. Hydrogen Energy.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 42, № 7. P. 4102–4110.
171. Richard J., Garo J.P., Souil J.M., Vantelon J.P., et al. Chemical and physical effects of water vapor addition on diffusion flames // *Fire Saf. J.* 2003. Vol. 38, № 6. P. 569–587.
172. Mordkovich V.Z. The Observation of Large Concentric Shell Fullerenes and Fullerene-like Nanoparticles in Laser Pyrolysis Carbon Blacks // *Chem. Mater.* 2000. Vol. 12, № 9. P. 2813–2818.
173. Mordkovich V.Z., Umnov A.G., Inoshita T. Nanostructure of laser pyrolysis carbon blacks: Observation of multiwall fullerenes // *Int. J. Inorg. Mater.* 2000. Vol. 2, № 4. P. 347–353.
174. Elvati P., Dillstrom V.T., Violi A. Oxygen driven soot formation // *Proc. Combust. Inst.* Elsevier Inc., 2017. Vol. 36, № 1. P. 825–832.
175. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. Thermal cis–trans isomerization and decomposition of polyacetylene // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1975. Vol. 13, № 8. P. 1943–1950.
176. Mongwe T.H., Matsoso B.J., Mutuma B.K., Coville N.J., et al. Synthesis of chain-like carbon nano-onions by a flame assisted pyrolysis technique using different collecting plates // *Diam. Relat. Mater.* Elsevier B.V, 2018. Vol. 90. P. 135–143.
177. Huang Q., Yu D., Xu B., Hu W., et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability // *Nature.* 2014. Vol. 510, № 7504. P. 250–253.
178. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond // *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A Math. Phys. Eng. Sci.* / ed. Ferrari A.C., Robertson J. 2004. Vol. 362, № 1824. P.

- 2477–2512.
179. Popov M., Koga Y., Fujiwara S., Mavrin B.N., et al. Carbon Nanocluster-Based Superhard Materials // *New Diam. Front. Carbon Technol.* 2002. Vol. 12, № 4. P. 229–260.
  180. Goncharov A.F. Graphite at high pressures: Pseudomelting at 44 GPa // *High Press. Res.* 1992. Vol. 8, № 1–3. P. 430–432.
  181. Aksenkov V.V., Blank V.D., Borovikov N.F., Danilov V.G., et al. Production of diamond single crystals in graphite under plastic deformation // *Phys. - Dokl.* 1994. Vol. 39, № 10. P. 700–703.
  182. Blank V., Popov M., Buga S., Davydov V., et al. Is C60 fullerite harder than diamond? // *Phys. Lett. A.* 1994. Vol. 188, № 3. P. 281–286.
  183. Popov M. Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95, № 10. P. 5509–5514.
  184. Otake S., Zinin P. V., Hellebrand E., Prakapenka V., et al. Formation of the high pressure graphite and BC 8 phases in a cold compression experiment by Raman scattering // *J. Raman Spectrosc.* 2013. Vol. 44, № 11. P. 1596–1602.
  185. Blank V.D., Churkin V.D., Kulnitskiy B.A., Perezhugin I.A., et al. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds // *Nanotechnology.* 2018. Vol. 29, № 11. P. 115603.
  186. Zhang W., Yao M., Fan X., Zhao S., et al. Pressure-induced transformations of onion-like carbon nanospheres up to 48 GPa // *J. Chem. Phys.* 2015. Vol. 142, № 3. P. 034702.
  187. Yao M., Zhang W., Dong J., Liu R., et al. Pressure-induced transformations in carbon nano-onions // *J. Appl. Phys.* 2016. Vol. 119, № 23. P. 235902.
  188. Popov M., Churkin V., Kirichenko A., Denisov V., et al. Raman Spectra and Bulk Modulus of Nanodiamond in a Size Interval of 2–5 nm // *Nanoscale Res. Lett.* 2017. Vol. 12, № 1. P. 561.
  189. Popov M., Churkin V., Ovsyannikov D., Khabibrakhmanov A., et al. Ultrasmall diamond nanoparticles with unusual incompressibility // *Diam. Relat. Mater.* 2019. Vol. 96. P. 52–57.

190. Popov M., Kyotani M., Koga Y. Superhard phase of single wall carbon nanotube: comparison with fullerite C<sub>60</sub> and diamond // *Diam. Relat. Mater.* 2003. Vol. 12, № 3–7. P. 833–839.
191. Blank V.D., Buga S.G., Serebryanaya N.R., Dubitsky G.A., et al. Phase transformations in solid C<sub>60</sub> at high-pressure-high-temperature treatment and the structure of 3D polymerized fullerenes // *Phys. Lett. A.* 1996. Vol. 220, № 1–3. P. 149–157.
192. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S., Kirichenko A., et al. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C<sub>60</sub> // *Carbon N. Y.* Elsevier Ltd, 2014. Vol. 76. P. 250–256.
193. Knight D.S., White W.B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy // *J. Mater. Res.* 1989. Vol. 4, № 2. P. 385–393.
194. Chien J.C.W. *Polyacetylene*. New York: Elsevier, 1984. 648 p.
195. Balaban A.T., Klein D.J., Folden C.A. Diamond-graphite hybrids // *Chem. Phys. Lett.* 1994. Vol. 217, № 3. P. 266–270.
196. Blank V.D., B K., Perezhogin I.A. Structural peculiarities of carbon onions, formed by four different methods: Onions and diamonds, alternative products of graphite high-pressure treatment // *Scr. Mater.* 2009. Vol. 60, № 6. P. 407–410.
197. Skryleva E.A., Shulga N.Y. XPS Characterization Onion-Like Carbon from Nanodiamonds and Carbon Structure from Onion-Like Carbon after High-Pressure High-Temperature Treatment // *Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures.* 2012. Vol. 20, № 4–7. P. 459–462.
198. Popov M., Kulnitskiy B., Blank V. Superhard Materials Based on Fullerenes and Nanotubes // *Comprehensive Hard Materials.* Elsevier, 2014. P. 515–538.
199. Eseev M., Goshev A., Kapustin S., Tsykareva Y. Creation of Superhydrophobic Coatings Based on MWCNTs Xerogel // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 11. P. 1584.
200. He S., Wei J., Wang H., Sun D., et al. Stable superhydrophobic surface of hierarchical carbon nanotubes on Si micropillar arrays // *Nanoscale Res. Lett.* 2013. Vol. 8, № 1. P. 412.

201. Liu Y., Tang J., Wang R., Lu H., et al. Artificial lotus leaf structures from assembling carbon nanotubes and their applications in hydrophobic textiles // *J. Mater. Chem.* 2007. Vol. 17, № 11. P. 1071–1078.
202. Solovyanchik L.V., Kondrashov S.V., Nagornaya V.S., Melnikov A.A. Feature of receipt anti-icing coating (review) // *Proc. VIAM.* 2018. Vol. 6, № 6. P. 77–98.
203. Erbil H.Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review // *Surf. Sci. Rep.* 2014. Vol. 69, № 4. P. 325–365.
204. Stevens D.A., Dahn J.R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 4. P. 1271.
205. Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L. A Sodium-Ion Cell Based on the Fluorophosphate Compound  $\text{NaVPO}_4\text{F}$  // *Electrochem. Solid-State Lett.* 2003. Vol. 6, № 1. P. A1.