

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**



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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Отделе новых химических технологий и наноматериалов Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов».

Научный руководитель:

доктор химических наук,

Мордкович Владимир Зальманович,

заведующий отделом новых химических технологий и наноматериалов ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,

Жагфаров Фирдавес Гаптелфартович, и.о. заведующего кафедрой газохимии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

доктор технических наук, профессор,

Пешнев Борис Владимирович, и.о. зав кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного топлива им. Башкирова А.Н. Российского технического университета (РТУ МИРЭА) Института тонких химических технологий.

Доктор технических наук, профессор,

Клушин Виталий Николаевич, профессор кафедры промышленной экологии ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Защита состоится «02» июля 2021 г. в 11:00 на заседании Диссертационного совета РХТУ.Р.09, при РХТУ им. Д. И. Менделеева по адресу 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева, а также на официальном сайте:

https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан

«01»__июня__2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета РХТУ.Р.09

доктор химических наук Козловский Р.А.



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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 CO₂ в атмосфере Земли, начиная с 2020 года, до пред-индустриального уровня, является основной задачей для ученых в области переработки и утилизации природных ресурсов. 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, продолжают сжигать от 15 до 30 млрд. м³ ПНГ в год, что соответствует примерно 20% от мировых объемов сжигания этого газа. Следует отметить, что в последние годы наблюдается увеличение объемов добычи ПГ в России, так в 2019 год было добыто 737 млрд. м³ газа. Однако степень переработки ПГ и ПНГ продолжает падать в связи с устареванием технологического оборудования и увеличением расходов, требуемых для поддержки существующих технологий. 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%. 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. 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).

Простота аппаратного оформления делает процесс парциального окисления метана (partial oxidation of methane - POX) весьма привлекательным для переработки ПГ и ПНГ. При этом процесс POX можно реализовать не применяя катализатор, в отличие от остальных способов получения синтез-газа, - таких, как паровой или углекислотный риформинг. Недостатком этого процесса является сажеобразование, так как в связи с протеканием побочных реакций образуется аморфная сажа.

Данный недостаток можно преодолеть если процесс POX реализовать с получением побочного продукта с высокой добавленной стоимостью - 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, электрохимическими и каталитическими характеристиками. 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 POX, эффективно конвертирующего ПГ или ПНГ в синтез-газ позволит, во-первых, снизить объемы сжигания таких газов на факелах, тем самым понизить выбросы CO₂ и других вредных веществ в атмосферу, а во-вторых углубить степень переработки природных ресурсов в продукты с высокой добавленной стоимостью.

Целью данной работы является разработка процесса парциального окисления ПГ кислородом для одновременного получения синтез-газа и УЛС, а также установление возможности применения УЛС путем исследований его прикладных свойств. Цель исследования соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ» в частях 4, 7, 10 и 11.

Методы исследования. В основе методологии работы применялись экспериментальные и теоретические методы исследования. **Объекты исследования** – синтез-газ различного состава, а также УЛС, полученный в процессе POX при различных мольных соотношениях O₂/ПГ. **Предмет исследования** – структурные и физические свойства, а также прикладные характеристики УЛС и композитов на его основе.

Достоверность и обоснованность научных результатов и выводов Достоверность полученных в работе экспериментальных данных обеспечена современными методами физико-химического анализа и применением стандартных технических средств измерения и контроля технологических параметров. Достоверность результатов также подтверждается сопоставлением с литературными данными.

Научная новизна. 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° . Исследованы способы нанесения таких покрытий и определен концентрационный предел частиц УЛС в гексане, он составляет 2 - 3 мг/мл.

Впервые показано, что под давление 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.

Практическая значимость. 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.м³/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.

На защиту выносятся следующие результаты:

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 $O_2/ПГ$. 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.

Апробация результатов работы. 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).

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.

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.

Объем и структура работы. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, методология и методы исследования, основные положения, выносимые на защиту, их достоверность, а также данные о структуре и объеме диссертационной работы.

В первой главе изложены литературные сведения об основных способах получения синтез-газа и термодинамических особенностях ведения таких процессов как SMR, POX, ATR, DMR, рассмотрены их достоинства и недостатки. Приведены данные об оформлении основных технологических узлов процесса POX ПГ, дано обоснование возможности синтеза УЛС с помощью данного процесса. Приведены сведения об УЛС, способах его синтеза, а также структурные и физико-химические особенности данного материала. Также рассмотрены основные прикладные свойства УЛС, которые можно использовать для решения современных проблем и задач науки и техники. В результате анализа литературных данных были сформулированы цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе изложена методическая часть работы, приведены характеристики использованных в работе газов, показана технологическая схема установки (см. рис. 1), разработанной и собранной для исследования процесса POX ПГ с производительностью по синтез-газу до $8 \text{ н.м}^3/\text{ч}$, а также ее описание.

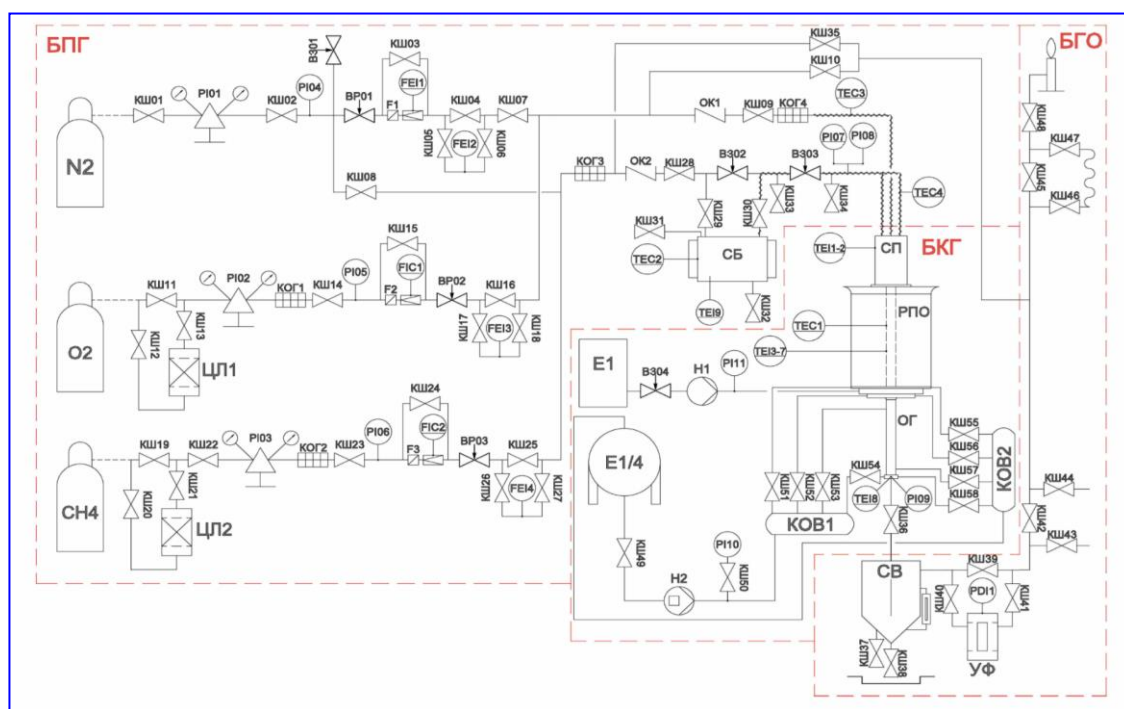


Рис. 1. Технологическая схема установки парциального окисления природного газа.

Установка состоит из трех блоков: блока подготовки, регулировки газов и воды (БПГ); блока конверсии ПГ в синтез-газ (БКГ); блока осушки и очистки конвертированного газа (БГО).

Основной частью процесса является реактор парциального окисления (РПО), который состоит из трех частей: смесителя, горелки и холодильника для закалки синтез-газа (см. рис. 2).

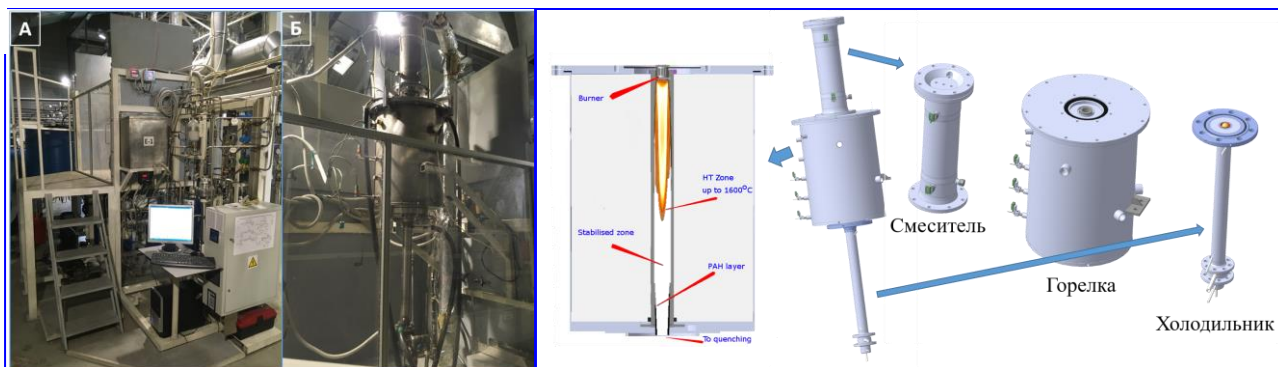


Рис. 2. Установка парциального окисления: слева - А) общий вид установки; Б) реактор; справа - устройство реактора парциального окисления.

Приведено описание методик ведения процесса РОХ для одновременного получения синтез-газа заданного состава и УЛС. В качестве методов исследования были использованы: газовая хроматография (ГХ) для анализа состава газообразных реагентов и продуктов процесса РОХ; просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) для исследования внутренней морфологии УЛС; растровая электронная микроскопия (РЭМ) для оценки качества гидрофобных покрытий на основе УЛС; спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) для идентификации молекулярных колебаний, характеристических для определенных углеродных структур; рентгенофазовый анализ (РФА) для измерения параметров кристаллической структуры в образцах УЛС; термический (термогравиметрический) анализ (ТГА) для оценки качества УЛС и его термической стабильности на воздухе; рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) для идентификации валентного состояния углерода (sp^2 - и sp^3 -гибридизации); низкотемпературная адсорбция/десорбция азота для определения доступной удельной площади поверхности УЛС по методу БЭТ (Брюнауэра-Эммета-Теллера).

В третьей главе представлены результаты исследования процесса РОХ ПГ с применением технического кислорода в качестве окислителя, результаты исследования синтезированного УЛС методами физико-химического анализа, результаты исследования возможности практического применения полученного УЛС.

На первом этапе были определены и экспериментально отработаны основные технические решения по конструкции РПО, которые способствуют стабильному режиму работы процесса, в частности: параметры камеры горения и конфигурация сопла. Было установлено, что с изменением положения сопла в камере горения, состав образующегося синтез-газа также меняется. Определено, что с увеличением расстояния от выхода сопла до сферического тела

холодильника заделки синтез-газа с 30 до 220 мм, мольное соотношение H_2/CO в газовых продуктах растёт с 1,41 до 1,7.

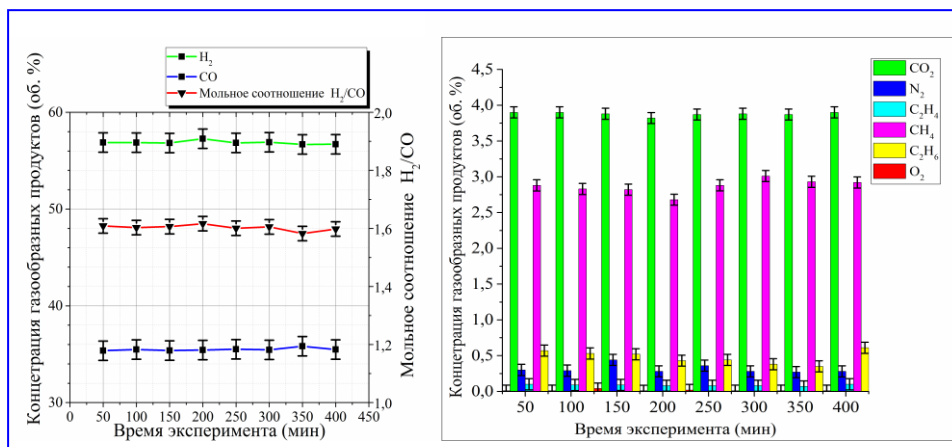


Рис. 3. Компонентный состав синтез-газа в течение экспериментов при мольном соотношении $O_2/ПГ = 0,75$.

заделки продуктов реакции, в результате была собрана испытательная установка по исследованию процесса РОХ, общий вид которой представлен на рис.

2. Было исследовано и экспериментально показано влияние мольного соотношения сырьевых газов $O_2/ПГ$, состава сырьевых газов, времени

пребывания в реакционной зоне и объёмной скорости на

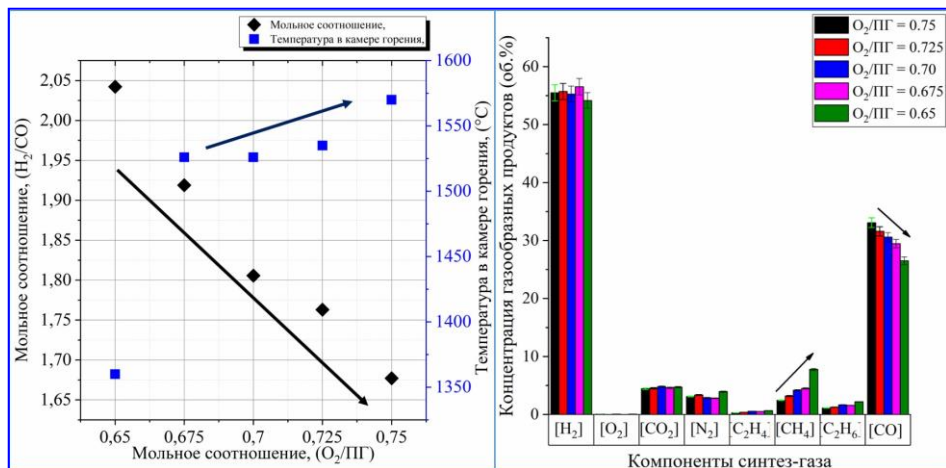


Рис. 4. Влияние мольного соотношения $O_2/ПГ$ на температуру в камере горения, мольное соотношение H_2/CO и состав газовых продуктов.

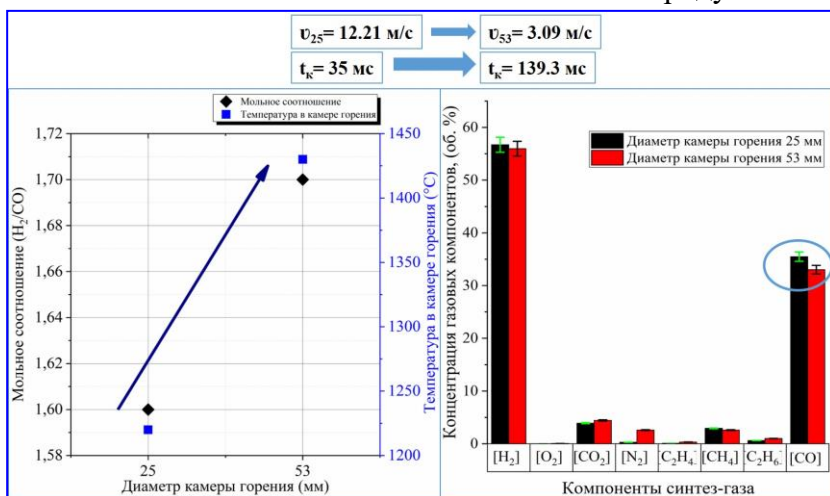


Рис. 5. Влияние диаметра камеры горения на линейную скорость и компонентный состав синтез-газа в процессе РОХ.

Таким образом, установлено, что в данном режиме работы процесса, желателен перенос сопла максимально близко к зоне смешения. Была проведена проработка зоны смешения, сопла, горелочной части и зоны

состав, как газовых, так и твердых продуктов процесса РОХ (см. рис. 3 и 4). Так, увеличение времени контакта в процессе РОХ ПГ позволяет увеличивать выход УЛС, а повышение температуры в зоне конверсии углеводородного сырья (УС) позволяет достигать высокой конверсии УС и глубокой графитизации УС. При этом, введение в процесс паров воды

путем сатурации УС оказывает более слабое влияние на образование углеродных депозитов, нежели чем химическая чистота используемого УС. Увеличение диаметра камеры горения привело к уменьшению линейной скорости потока, что позволило увеличить температуру в зоне конверсии с 1220 до 1430°C, сохранить геометрию пламени и, таким образом, обеспечить необходимую температуру для одновременного получения УЛС и синтез-газа (см. рис. 5). В результате исследовательской и экспериментальной деятельности была проработана технологическая схема процесса РОХ с целью получения и сбора УЛС. В результате проведенных исследований было установлено, что производительность установки РОХ ПГ по УЛС составляет от 30 до 110 г/ч, в зависимости от мольного соотношения сырьевых газов $O_2/ПГ$. Было показано, что изменение мольного соотношения оказывает значительное влияние на состав газовых и твердых углеродных продуктов. Варьирование мольного соотношения $O_2/ПГ$ в процессе РОХ ПГ интервале от 0,65 до 0,75 позволяет регулировать состав синтез-газа для достижения необходимого мольного соотношения H_2/CO от 1,68 до 2,04 при сохранении концентрации диоксида углерода в продуктах реакции менее 5 об. %. Наиболее оптимальные мольные соотношения сырьевых газов $O_2/ПГ$ для работы процесса РОХ ПГ с одновременным получением синтез-газа и УЛС лежат в интервале от 0,70 до 0,75, в таком режиме работы обеспечивалась наибольшая конверсия УС и достигался оптимальный состав синтез-газа с производительностью по УЛС от 18,19 до 63,57 г/ч с 1 н.м³/ч ПГ.

На втором этапе было проведено исследование УЛС, полученного при мольных соотношениях сырьевых газов $O_2/ПГ$ в интервале от 0,65 до 0,75 с шагом в 0,025. Методами физико-химического анализа, такими как ТГА, ПЭМ, РЭМ, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, РФА, спектроскопия КРС были установлены основные параметры и физико-химические характеристики УЛС в зависимости от условий синтеза. Методом ТГА была продемонстрирована термическая стабильность УЛС на воздухе, установлено, что увеличение концентрации кислорода в сырьевой смеси приводит к образованию углеродных частиц, которые имеют наибольшую термическую стабильность (см. рис. 6). Показано, что в зависимости от условий ведения

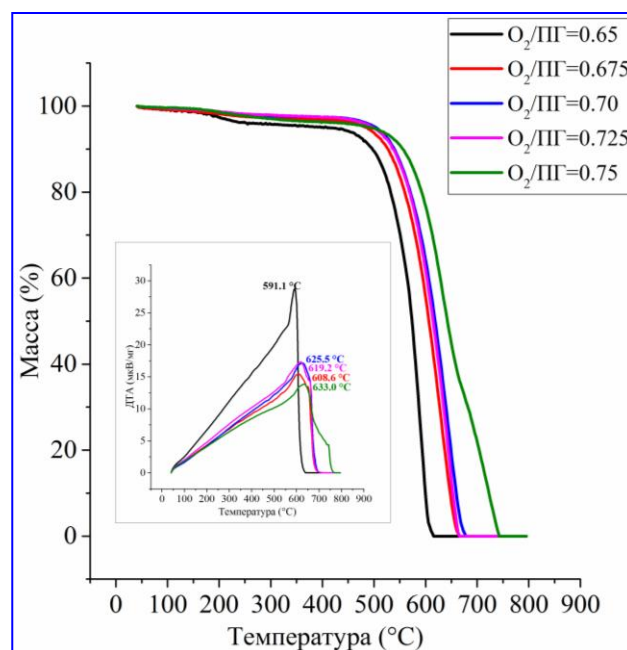


Рис. 6. Результаты термогравиметрического анализа и дифференциального термического анализа (вставленный график) углерода с луковичной структурой, полученного в процессе парциального окисления при различных мольных соотношениях сырьевых газов $O_2/ПГ$.

процесса РОХ образуется УЛС, обладающий термической стабильностью на воздухе до 620°C.

Структурные исследования были проведены как для углеродных образцов, полученных непосредственно из установки в режиме РОХ при мольных соотношениях $O_2/ПГ$ в интервале от 0,65 до 0,75 с шагом 0,025,

так и для этих же образцов, отожженных на воздухе при температуре 320°C в течение 1 часа. Как видно из рис. 7А в углеродных частицах проявляется внутренняя структура, состоящая из фрагментов графеновых плоскостей, которые, при упаковке,

формируют относительно симметричную концентрическую структуру. Из анализа рис. 7 можно констатировать

наличие нескольких ядер в частицах УЛС, следует отметить, что чем выше мольное соотношение $O_2/ПГ$ в процессе РОХ, тем больше центров зародышеобразования представлено в УЛС. В связи с непрерывным расширением графеновых слоев, поглощаются другие, более мелкие частицы, что делает граничную область нанолуковиц почти неразличимой, такой эффект хорошо иллюстрирован на рис. 7Д. Высокая степень графитизации наночастиц отмечается на всех изображениях ПЭМ, а неполиэдральная структура данных частиц подтверждается методом дифракции электронов (рис. 7Ж). Согласно данным, полученным методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, УЛС представляет собой чистый углерод с примесью кислорода не более чем 3,5% по массе. Расстояние между слоями графена, согласно данным ПЭМ, составляет около 0,35 нм. Размер отдельных частиц в полученном УЛС составлял от 20 до 60 нм, в зависимости от условий синтеза.

Как видно из анализа спектров КРС на рис. 8, независимо от условий синтеза наблюдается четкое разделение D и G пиков около 1350 и 1600 $см^{-1}$ соответственно. Таким образом, по совокупности данных из спектров КРС, различия между представленными на рисунке образцами УЛС почти не видны. Однако после термической обработки на воздухе отмечается четкая

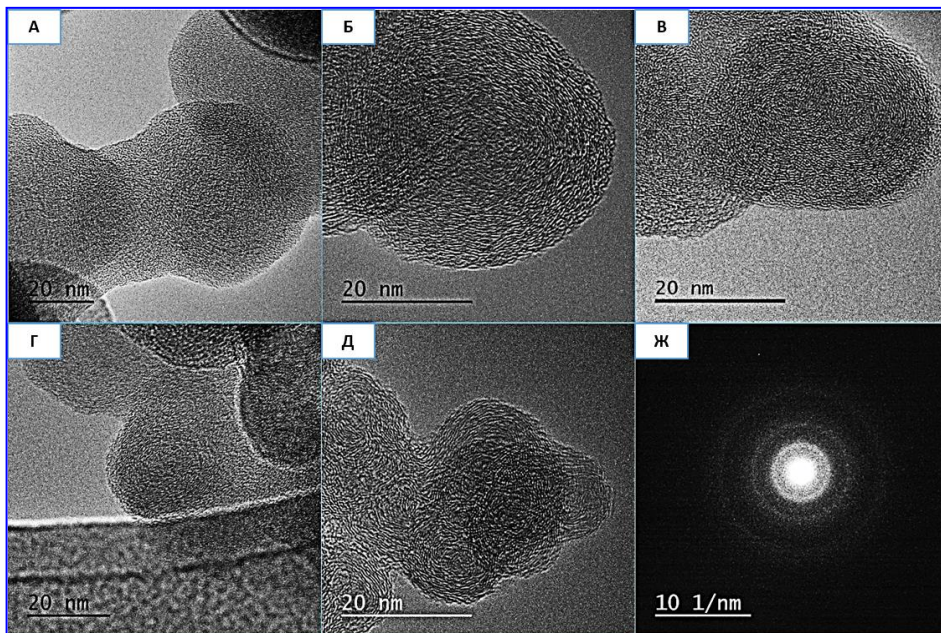


Рис. 7. Изображения ПЭМ углерода с луковичной структурой, отожжённого на воздухе в течение 1 часа при температуре 320°C, который был синтезирован в процессе парциального окисления при мольных соотношениях $O_2/ПГ$: (А) = 0,65; (Б) = 0,675; (В) = 0,70; (Г) = 0,725; (Д) = 0,75. Типичная картина электронной дифракции для синтезированного углерода с луковичной структурой (Ж).

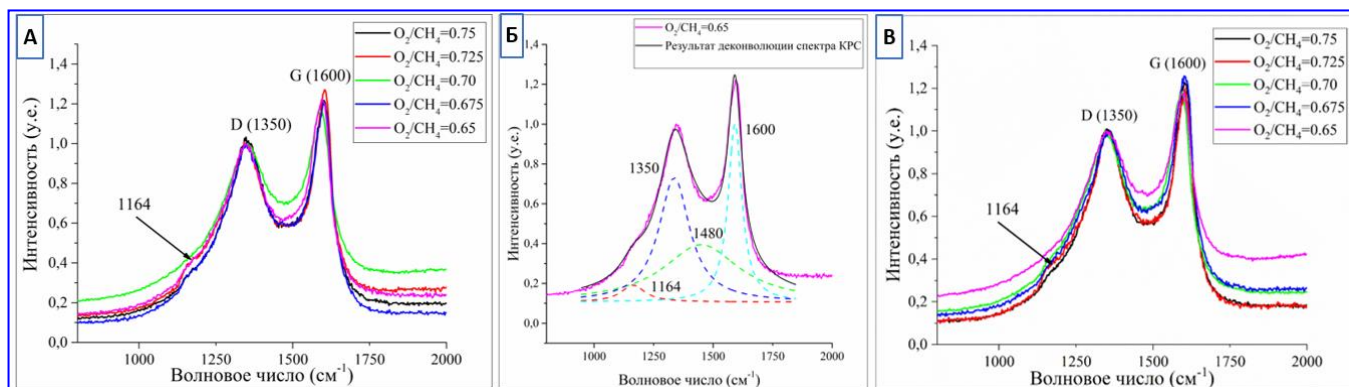


Рис. 8. Спектры КРС для углерода с луковичной структурой: (А) = до отжига на воздухе; (Б) = Результат деконволюции спектра КРС для углерода с луковичной структурой, полученного при мольном соотношении $O_2/ПГ = 0,65$; (В) = после отжига при температуре 320°C на воздухе в течение 1 часа. Стрелкой отмечено плечо на частоте 1164 см^{-1} , которое может соответствовать транс-полиацетиленовым группам.

зависимость степени графитизации от температурного режима синтеза, который напрямую зависит от мольного соотношения $O_2/ПГ$. Таким образом, наибольшую степень графитизации, согласно I_D/I_G имеет образец УЛС после отжига на воздухе в течение 1 часа при 320°C , синтезированный при мольном соотношении $O_2/ПГ = 0,75$. Видно, что с ростом концентрации кислорода в исходной смеси соотношение I_D/I_G уменьшается с 0,849 до 0,815 для мольных соотношений $O_2/ПГ$ от 0,65 до 0,75 соответственно. Малое плечо на частоте 1164 см^{-1} исчезает после отжига, т.к. термическая устойчивость транс-полиацетилена (ТПА) на воздухе довольно слабая, и при температурах от 140 до 325°C отмечается распад полимерных цепочек. Также следует отметить, что наличие ТПА в УЛС, полученном в процессе РОХ ПГ, согласно данным КРС и ПЭМ фиксируется при мольных соотношениях $O_2/ПГ$ практически во всем исследуемом интервале от 0,65 до 0,725. Отжигом на воздухе в интервале температур от 320 до 400°C можно осуществлять очистку полученного УЛС от примесей аморфного углерода, а также ТПА и полициклических ароматических углеводородов. Согласно исследованиям методом ТГА, потеря массы исследуемых образцов УЛС до температуры 400°C в атмосфере воздуха составляет не более 4 масс. %. Согласно РФА дифракционная картина УЛС соответствует дефектной графитоподобной структуре. Синтезированный в процессе РОХ УЛС показывает в исследованиях низкотемпературной сорбции азота изотерму IV типа согласно ИЮПАК и классификации А по де Буру, а доступная удельная площадь поверхности варьируется от 80 до $100\text{ м}^2/\text{г}$ и растет с уменьшением концентрации кислорода в исходной смеси.

Результаты исследования углеродного материала различными методами физико-химического анализа позволяют отнести УЛС к структурам «регулярного» строения. Результаты исследования физических и структурных свойств полученного материала позволяют определить возможные его применения в прикладных задачах науки и техники.

На третьем этапе было проведено исследование УЛС в условиях высокого давления с приложением пластических деформаций в алмазных наковальнях, что позволило раскрыть

особенности фазовых превращений в данном углеродном материале. В ходе эксперимента контролируемая деформация сдвига прикладывалась к сжатому образцу вращением одной из наковален вокруг общей оси симметрии. Давление измерялось по напряженно-индуцированным

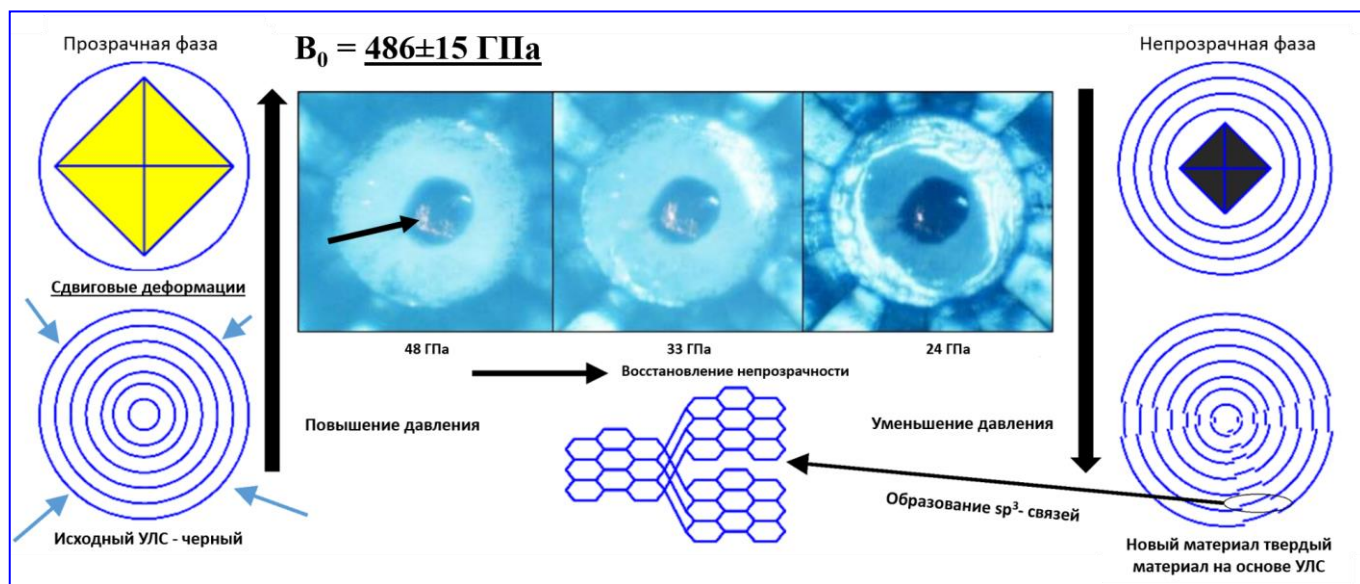


Рис. 9. Иллюстрация фазовых переходов в образце углерода с луковичной структурой после применения сдвиговых деформаций. Полупрозрачность образца отмечена черной стрелкой. Образец освещается снизу и сверху (проходящим и отраженным светом). Давление после сдвига составляло 48 ГПа. Разгрузка давления показана 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.

сдвигам спектров КРС с наконечника алмазной наковальни.

Схематическая иллюстрация фазовых переходов в образце УЛС приведена на рис.

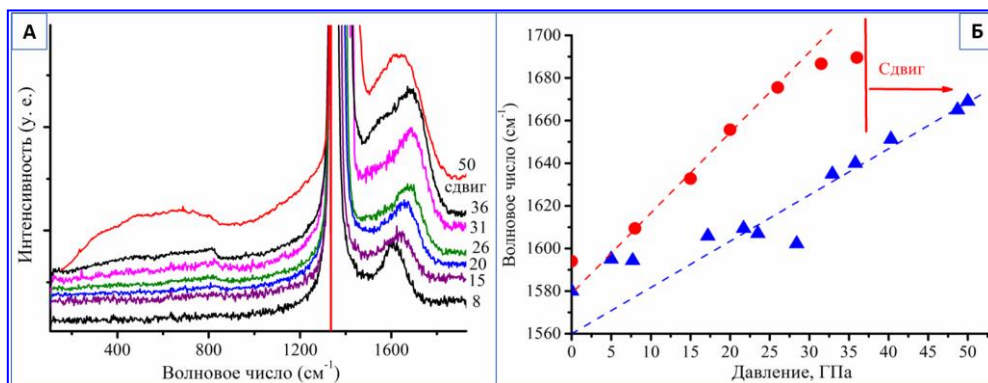


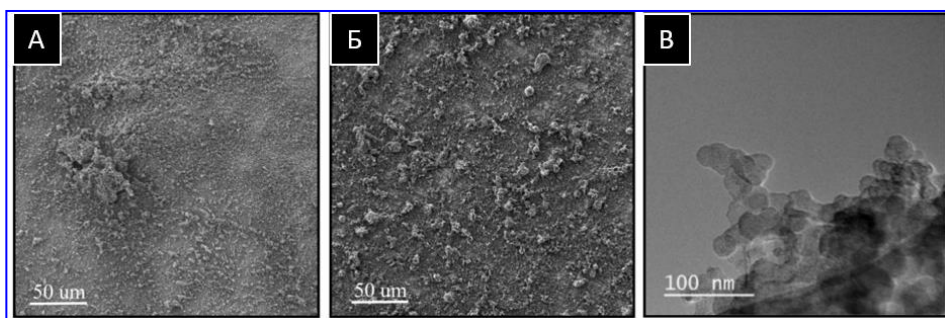
Рис. 10. (А) Трансформация спектров КРС в зависимости от давления; (Б) Зависимость G – пика от давления и появление нового пика при приложении сдвиговых деформаций. Красные круги относятся к повышению давления, синие треугольники к разгрузке давления.

9. Изменение спектров КРС при повышении давления, приложенного к УЛС, представлено на рис. 10А. Такая картина трансформации напоминает переход графит-алмаз. Следует отметить, что при давлении выше 25 ГПа, зависимость смещения G - пика от давления перестает быть линейной (см рис. 10Б). Как можно видеть из рис. 10Б, пластическая деформация образца УЛС была проведена при давлении 36 ГПа; - в результате эффекта самомнопликации давление после сдвига самопроизвольно выросло до 48 ГПа. Из рис. 10Б видно, что пластическая сдвиговая деформация привела к исчезновению G – пика и появлению новой линии при давлении 48 ГПа на волновой частоте 1669 см⁻¹. При разгрузке давления до 36 ГПа ее

положение на спектре КРС смещается в позицию 1639 см^{-1} . Новый пик наблюдается при снижении давления до $\sim 20\text{ ГПа}$, таким образом рассматривая изменение спектров КРС от давления можно видеть еще один фазовый переход сопровождающийся появлением G – пика. Экстраполяция зависимости новой моды от давления к атмосферному дает нам значение волнового числа в 1560 см^{-1} . Появление этой моды может быть связано с sp^3 гибридизированными углеродными нанокластерами. Интересно отметить, что по наклону экстраполяционной прямой в области давлений $17\text{--}48\text{ ГПа}$ можно оценить модуль объемного сжатия B_0 . Было получено значение $B_0=486\pm 15\text{ ГПа}$, которое немного превышает значение модуля объемного сжатия для алмаза (443 ГПа).

На изображениях ПЭМ после обработки давлением отмечались радиальные и линейные дефекты, схематично они представлены на рис. 9. Их образование свидетельствует о формировании sp^3 связей. Данное предположение было подтверждено спектрами РФЭС. В результате исследования УЛС в условиях высокого давления (до 48 ГПа) с применением пластических деформаций методом РФЭС выявлено увеличение доли sp^3 -гибридизованного углерода на 50% . Таким образом показано, что фазовые переходы в УЛС являются частично обратимыми, при этом, согласно ПЭМ, квази-сферическая концентрическая структура в образцах сохраняется.

На четвертом этапе было показано, что УЛС может найти практическое применение в решении прикладных задач. На основе УЛС была разработана суспензия УЛС/гексан и с помощью аэрографа было нанесено покрытие на металлическую подложку (см. рис. 11Б), данное покрытие находится в сверхгидрофобном



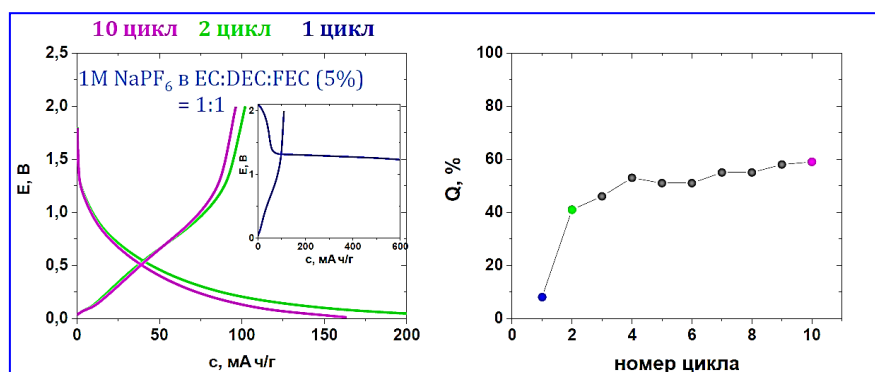
состоянии. В ходе исследований была определена оптимальная концентрация УЛС в суспензии, она находится в интервале от 2 до 3 мг/мл . При более высоких концентрациях УЛС быстро агломерирует, что приводило к уменьшению однородности покрытия. Краевой угол смачивания капли воды на поверхности покрытия, состоящего из $6\text{--}7$ слоев, составляет 152° с углом начала скольжения капли $3,7^\circ$. Таким образом был предложен простой способ получения сверхгидрофобного покрытия на основе УЛС, синтезированного экономичным и технологичным методом.

Также была исследована возможность использования УЛС в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях. В ходе испытаний было установлено, что отжиг исходных образцов на воздухе способствует улучшению электрохимических показателей. Результаты гальваностатического циклирования для образцов УЛС представлены в табл. 1.

Таблица 1. Обратимая электрическая емкость (C) и кулоновская эффективность (Q) для серии образцов углерода с луковичной структурой в безводном электролите 1М NaPF₆ в PC (пропиленкарбонат): EC (этиленкарбонат) = 1:1.

Образец УЛС, полученный при мольном соотношении O ₂ /ПГ	C, мАч/г (10-й цикл)	Q (3-й цикл), %	Q (10-й цикл), %	Дегградация 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

Следует отметить, что исходный образец УЛС, полученный при мольном соотношении O₂/ПГ = 0,65, имеет величину УПП = 90,24 м²/г, а после отжига на воздухе его УПП составляет 118,80 м²/г, таким образом, отмечается прирост в 29%, в то время как прирост обратимой электрической емкости составляет 483%. Было установлено, что величина доступной УПП не оказывает серьезное влияние на обратимую электрическую



емкость. Также, на данном образце УЛС было показано, что состав используемого безводного электролита

Рис. 12. Гальваностатическое циклирование (А) и изменение кулоновской эффективности (Б) для углерода с луковичной структурой, полученного в процессе частичного окисления при мольном соотношении O₂/ПГ = 0,65 после отжига на воздухе при температуре 320°C в безводном электролите 1М NaPF₆ в EC:DEC:FEC = 1:1.

оказывает значительное влияние на электрохимические параметры исследуемого УЛС. На рис. 12 представлены результаты гальваностатического циклирования и измерения кулоновской эффективности в безводном электролите 1М NaPF₆ в EC:DEC (диэтилкарбонат) :FEC (фторэтиленкарбонат) (5%) = 1:1, который показал наилучшие результаты. Обратимая электрическая емкость составляла 96 мАч/г с кулоновской эффективностью более 49% после трех циклов. Выявлено, что для повышения емкостных характеристик аккумулятора на основе УЛС

необходима активация поверхности, а также определено, что УПП в меньшей степени влияет на обратную емкость, нежели чем состав электролита или активация поверхности УЛС.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

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.м³/ч природного газа и синтез-газа с мольным соотношением H_2/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 $O_2/ПГ$ 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 $O_2/ПГ$. 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 1М $NaPF_6$ в ЕС:DEC:FEC (5%) = 1:1, после трех циклов составляла 96 мАч/г с кулоновской эффективностью более 49%.

Список работ, опубликованных по теме диссертации:

Статьи в научных журналах:

1. **Lugvishchuk D.S.**, Kulchakovsky P.I., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Soot Formation in the Methane Partial Oxidation Process under Conditions of Partial Saturation with Water Vapor // *Pet. Chem.* — 2018. — Vol. 58. — № 5. — P. 427–433.

2. Mordkovich V.Z., **Lugvishchuk D.S.**, Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., et al. Formation of concentric shell carbon by homogeneous partial oxidation of methane // Chem. Phys. Lett. — 2018. — Vol. 713. — P. 242–246.
3. **Lugvishchuk D.S.**, Mordkovich V.Z., Mitberg E.B., Karaeva A.R., et al. Natural gas partial oxidation process as a way to synthesize onion-like carbon // Fullerenes, Nanotub. Carbon Nanostructures. — 2020. — Vol. 28. — № 4. — P. 250–255.
4. **Lugvishchuk D.S.**, Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Skryleva E.A., et al. Irreversible high pressure phase transformation of onion-like carbon due to shell confinement // Diam. Relat. Mater. — 2020. — Vol. 107. — P. 107908.
5. Eseev M.K., Kapustin S.N., **Lugvishchuk D.S.**, Mordkovich V.Z., et al. A Superhydrophobic Coating Based on Onion-Like Carbon Nanoparticles // Tech. Phys. Lett. — 2020. — Vol. 46. — № 11. — P. 1120–1123.
6. Kapustin S.N., Lyah N.L., **Lugvishchuk D. S.** Hydrophobic surface based on carbon nano-onions // AIP Conference Proceedings. — 2020. — Vol. 2313. — № 1. — P. 060034.

Материалы конференций:

1. **Лугвищук Д.С.**, Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Образование сажи в процессе высокотемпературного парциального окисления метана в присутствии паров воды // XII Международная конференция молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 17-21 сентября): сборник тезисов. — 2018. — С. 558-561.
2. **Лугвищук Д.С.**, Митберг Э.Б., Мордкович В.З. Особенности процесса высокотемпературного парциального окисления метана // Труды 61-й Всероссийской научной конференции МФТИ (Москва, г. Троицк, 19–25 ноября): сборник тезисов «Электроника, фотоника и молекулярная физика». — 2018. — С. 46-48.
3. **Lugvishchuk D.S.**, Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Giant Concentric Shell Carbon as a Valuable By-product of Homogeneous Partial Oxidation of Natural Gas // III International Workshop on Electromagnetic Properties of Novel Materials (Москва, 18-20 декабря): сборник тезисов. — 2018 — P. 133.
4. **Lugvishchuk D.S.**, Mitberg E.B., Mordkovich V.Z. Natural gas partial oxidation process as a way to synthesize graphitized carbon soot // 14th International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS'2019) (Санкт-Петербург 1-5 июля): сборник тезисов. — 2019. — P. 146.
5. **Lugvishchuk D.S.**, Mitberg E.B., Karaeva A.R., Kirichenko A.N., Kulnitskiy B.A., Mordkovich V.Z. Characterization of graphitized carbon formed as a byproduct of partial oxidation of natural gas // 14th International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS'2019) (Санкт-Петербург 1-5 июля): сборник тезисов. — 2019. — P. 148.

6. Лугвищук Д.С., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З. Исследование условий синтеза углеродных графитированных онионных структур в рамках процесса парциального окисления природного газа техническим кислородом // «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (GRS-2019) (Тамбов, 13-15 ноября): сборник тезисов. — 2019. — С. 153-154.

7. Чуркин В.Д., Лугвищук Д.С., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Скрылева Е.А. Исследование стабильности онионоподобного углерода при высоких давлениях // Двенадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, г. Троицк 27-28 октября): сборник тезисов. — 2020. — С. 212.

Благодарности

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Мордковичу Владимиру Зальмановичу за оказанную помощь и поддержку в работе. Также диссертант благодарит сотрудников ФГБНУ ТИСНУМ из отдела новых химических технологий и наноматериалов, и лично к.х.н. Митберга Э.Б., к.х.н. Караеву А.Р., к.х.н. Соломоника И.Г. за помощь при выполнении отдельных расчетов, интерпретации и обсуждении результатов.

Заказ №	Объем	п.л.	Тираж 100 экз.
---------	-------	------	----------------

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева