

А. Я. ААРНА, Ю. Н. ЖИРЯКОВ

МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПИРОУГЛЕРОДА, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В ИНДИФФЕРЕНТНЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Среди факторов, снижающих интенсивность процессов переработки нефтяного и сланцевого сырья методами термической деструкции, основным является закоксовывание оборудования. Известно, что образованию коксовых отложений в значительной мере способствует материал аппарата, в котором осуществляется процесс [1]. В работе [2] было показано, что из компонентов легированных сталей наибольшее каталитическое влияние на процесс коксообразования оказывают никель и железо в окисленной форме. При пиролизе углеводородов различных классов и их смесей в присутствии названных веществ было установлено, что структура коксовых отложений, образовавшихся в каталитических условиях, отличается от структуры отложений, сформировавшихся в индифферентных условиях. Это совпадает с данными других исследований, в которых, однако, рассматривалась в основном кинетика формирования углеродного слоя, тогда как его морфологии уделялось меньше внимания. Относительно же пироуглерода, образующегося из компонентов сырья среднетемпературного пиролиза, систематические сведения в литературе отсутствуют.

В данной работе изучена микроморфология пироуглерода, образующегося при пиролизе индивидуальных углеводородов различных классов и их промышленной смеси в индифферентных условиях и в условиях катализа процесса никелем и окисью железа.

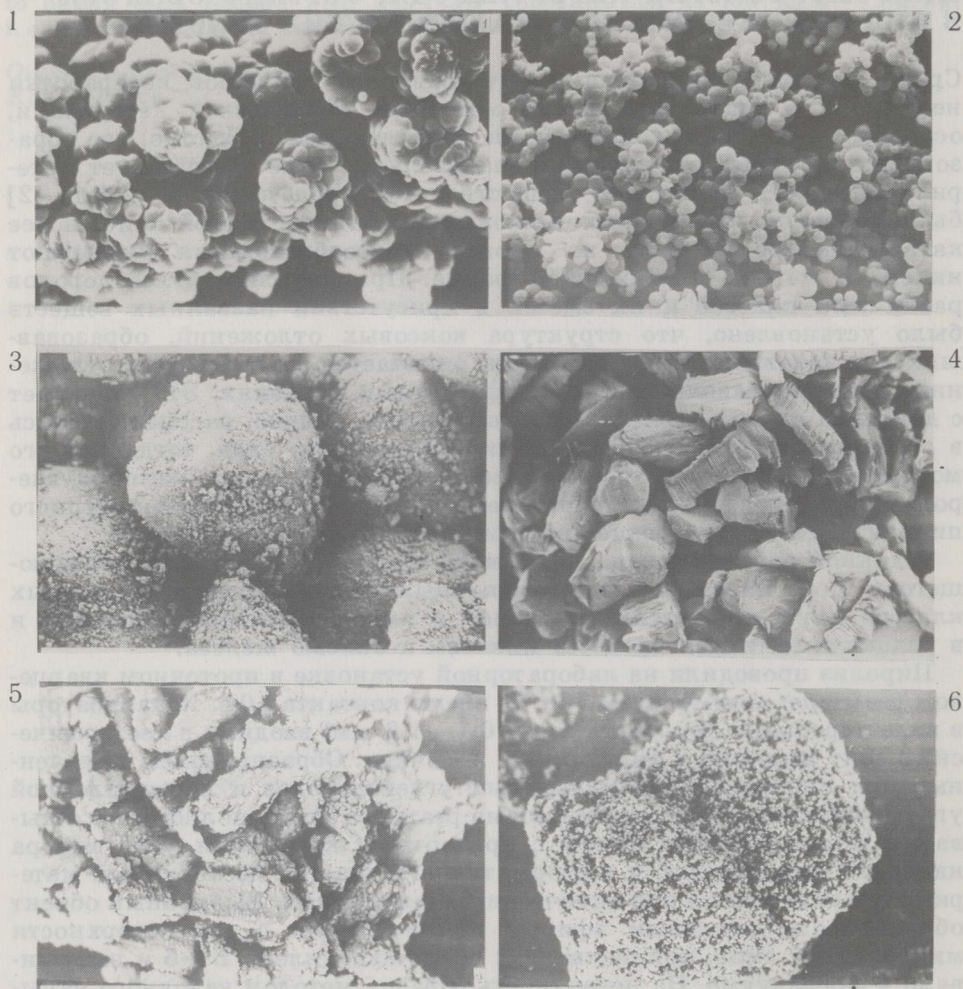
Пиролиз проводили на лабораторной установке в проточном кварцевом реакторе: температура 700 °С, время контакта 10 с. Катализаторы в виде порошков (крупность зерен 0,1—1,2 мм) вводили в изотермическую зону реактора в фарфоровых лодочках. Образцы кокса, полученные при пиролизе индивидуальных углеводородов и промышленной углеводородной смеси, извлекали из реактора после полного его остывания и переносили в бюксы с притертыми крышками. Для выбора наиболее характерного и информативного участка исследуемый материал просматривали под оптическим микроскопом. Выбранный объект обрабатывали этиловым эфиром для удаления с его поверхности микропленок смол, приклеивали к подложкам клеем БФ-6 и высушивали в форвакууме. На поверхность образца методом катодного напыления наносили слой золота толщиной $25 \cdot 10^2$ нм. Подготовленный таким образом материал просматривали под растровым электронным микроскопом BS-300 и фотографировали.

Результаты микроскопического исследования пиролитических коксов согласуются с существующим представлением [3] о том, что температура процесса и время пребывания сырья в реакционной зоне являются доминирующими факторами, определяющими структуру образующегося кокса, в то время как характер пиролизуемого сырья сказыва-

вается на ней в гораздо меньшей степени. Образцы коксов, образующихся при пиролизе из газовой фазы гексана, гептана, октана, 1,3-пентадиена, 2,3-диметилбутадиена, бензола, толуола, α -метилнафталина и промышленной углеводородной смеси, имели однотипную морфологию. В то же время нами были обнаружены значительные различия в структуре коксов, полученных в некаталитических и каталитических условиях.

Микроморфология коксов, образующихся в некаталитических условиях

Для этого случая наиболее типичен стекловидный пироуглерод. Наиболее характерные сколы и плоские участки поверхности стекловидного углерода, образовавшегося при пиролизе гексана и толуола



Микрофотографии пироуглерода, образовавшегося в индифферентных (1—5) и каталитических (6—12) условиях: 1 — стекловидная углеродная пленка (гексан), $\times 800$; 2 — участок поверхности стекловидного углерода (толуол), $\times 16\ 000$; 3 — участок кольцевого вспучивания (гексан), $\times 800$; 4 — участок сферического вспучивания (толуол), $\times 4880$; 5 — игольчатый углерод (бензол), $\times 712$; 6 — нитевидный углерод (толуол, катализатор — никель), $\times 4600$; 7 — углеродная пленка, представленная сферическими

без катализатора представлены в фототаблице (1 и 2). В случае гексана (1) толщина образовавшейся пироуглеродной пленки составляла в среднем 25 мкм. Скол на переднем плане подтверждает, что пленка образующегося пироуглерода однородна. Подобная пленочная структура наблюдалась для 2,3-диметилбутадиена, толуола (2), α -метилнафталина и других углеводородов.

В то же время для всех исследованных объектов, полученных в некаталитических условиях, наблюдались участки вспученной поверхности (фототаблица, 3 и 4). Форма и размеры вспучивания варьировали от кольцеобразных для гексана (3) с диаметром колец 4—30 мкм до полусферических для октана, толуола (4) и других углеводородов с диаметром полусфер 1—7 мкм. Наличие зоны вспучивания стекловидного углерода свидетельствует о незавершенности его структуры при температуре реакционного объема. Можно пред-



7 — пленка (гексан, катализатор — окись железа), $\times 4560$; 8 — цепочки сферических частиц (α -метилнафталин, катализатор — никель), $\times 2560$; 9 — агломерат (толуол, катализатор — окись железа), $\times 160$; 10 — агломераты с ориентацией слоев поперек продольной оси частицы (пиперилен, катализатор — никель), $\times 46$; 11 — агломераты (гептан, катализатор — никель), $\times 47$; 12 — агломерат, состоящий из сферических частиц (бензол, катализатор — окись железа), $\times 144$

положить, что слой карбоидов, прилегающих к стенке реактора, которая имеет более высокую температуру, интенсивно дегидрируется. Диффузия сквозь углеродную пленку выделяющихся при этом водорода и низших алканов затруднена, и они вспучивают ее. Кроме того, наличие участков вспучивания указывает на то, что стекловидный углерод в процессе формирования обладает определенной пластичностью, то есть формирование его структуры на поверхности кварцевого реактора в некаталитических условиях проходит этап образования пластического состояния мезофазы, характерный для образования углерода из жидкой фазы при коксовании тяжелых углеводородов.

Значительные морфологические особенности имеет углерод, формирующийся в некаталитических условиях при пиролизе бензола (фототаблица, 5). По микроморфологической форме он может быть отнесен к разряду игольчатого с отчетливой симметрией вдоль продольной оси иглы. Отношение длины игл к диаметру варьирует от 3 до 7 при средней длине 95 мкм. При более детальном рассмотрении отдельной углеродной частицы видна рыхлость ее структуры — отдельные углеродные слои, расположенные параллельно друг другу и продольной оси частицы. Ширина отдельного слоя от 0,5 до 35 мкм.

Наблюдаемое параллельное расположение элементарных углеродных слоев хорошо согласуется с моделями Франклина и Касаточкина (приводится по [4]), предложенными для углеродных материалов, образующихся из жидкой фазы, а также с предположением Р. Э. Магарила о том, что ароматические углеродные структуры имеют тенденцию располагаться пачками параллельных слоев [4]. На микрофотографии игольчатого углерода (фототаблица, 5) заметны следы интенсивного растрескивания игольчатых образований вдоль продольной оси. По-видимому, химико-механический процесс разрушения углеродных частиц в данном случае аналогичен процессу вспучивания стекловидной углеродной пленки, описанному выше.

В результате процесса растрескивания значительно увеличивается осадительная поверхность реакционной зоны, что приводит к дальнейшему ускоренному росту коксоотложений.

Микроморфология коксов, образующихся под влиянием никеля и окиси железа

Как известно, на поверхности металлов переходной валентности, в частности группы железа, пиролитический углерод может осаждаться в форме, значительно отличной от стекловидной [5]. Структура углерода, отлагающегося на поверхности катализаторов коксообразования, имеет три морфологических уровня.

1. Нитевидный: диаметр нити от 0,05 до 0,5 мкм, длина превосходит диаметр на несколько порядков.
2. Сферический: диаметр сферы от 0,8 до 4 мкм.
3. Агломераты частиц углерода нитевидной, сферической или обеих форм, имеющие геометрически законченные очертания. Размеры агломератов варьируют от 100 до 900 мкм, наиболее распространенный размер 450—500 мкм.

Нитевидный углерод образуется на поверхности никеля при пиролизе толуола (фототаблица, 6). Аналогичные образования наблюдаются и при пиролизе гексана, гептана, октана и бензола. Изучение структуры отдельных нитей при большом увеличении обнаружило неоднородность их по толщине. Наличие участков вздутия и «перетяжек» может свидетельствовать о том, что элементарным фрагментом нити является сфера с размерами на порядок и более меньшими,

чем размеры, приведенные выше для частиц сферической формы. Диаметр таких частиц соответствует размерам отдельных сфер канальных саж. Таким образом, утверждение о том, что нитевидный углерод представляет собой набор параллельно расположенных пакетов [5], по-видимому, неправомерно. Следует отметить, что при пиролизе диеновых углеводородов в присутствии никеля не наблюдалось образования нитевидного углерода, равно как и «столбчатого», о котором сообщается в работе [6].

В отличие от процессов образования стекло- и нитевидного углерода образование сферического углерода — сажи считается объемным процессом. Было установлено, что поверхность никеля и окиси железа активно катализирует образование сферических частиц. На сколе углеродной пленки, образованной сажевыми частицами на поверхности окиси железа при пиролизе 2,3-диметилбутадиена (толщина пленки в среднем 22,5 мкм, средний диаметр частиц, образующих ее, 1,8 мкм) заметно плотное срастание частиц, образующих «грозди», формирующиеся на близком (0,5—3,5 мкм) расстоянии друг от друга (фототаблица, 7). Срастание сажевых частиц — характерная особенность структуры коксов, формировавшихся на каталитических поверхностях в наших условиях (фототаблица, 8).

Образование прочных цепочек из сферических частиц указывает, по-видимому, на высокую физико-химическую активность их поверхности, достаточную для того, чтобы противостоять стефановскому потоку водорода, направленному от растущей поверхности сажевых частиц. Он вызывается увеличением объема при реакции термического разложения на поверхности и препятствует их слипанию [7]. Учитывая активную сорбцию названными катализаторами водорода, можно предположить, что преимущественная направленность стефановского потока к акцептору (катализатору) создает благоприятные условия для образования каталитических свойств растущей углеродной поверхности, чем и объясняется ее высокая активность в процессе коксообразования.

Взаимодействие сажевых частиц с образованием цепочек приводит в конечном итоге к формированию агломератов, форма и размеры которых определяются физическими характеристиками процесса и на уровне микроморфологии не зависят от свойств пиролизуемого вещества. Наиболее характерные формы агломератов представлены в фототаблице (9—12). В условиях катализа коксообразования окисью железа образуются формы, тяготеющие к сферическим. Исходные продукты разнохарактерные: 1,3-пентадиен, толуол, углеводородная смесь и др. В присутствии никеля наряду со сферическими образуются углеродные агрегаты прямоугольной формы (10 — 1,3-пентадиен, 11 — гептан), отдельные слои которых располагаются перпендикулярно продольной оси частицы углерода.

Как указывалось выше, материалом для агломерирования во всех наблюдавшихся случаях служили микросферы и нити. На микрофотографии (12) агломерата, образовавшегося при пиролизе бензола в присутствии окиси железа, отчетливо видна структура частицы, представленная микросферами. Промежуточная форма (микросферы с включением отдельных нитей) обнаружена при более детальном изучении поверхности частицы углерода.

Выводы

1. При пиролизе различных углеводородов структура образующегося пироуглерода определяется главным образом химическим составом поверхности, на которой происходит его осаждение. Корреляции

между химическим строением пиролизуемого углеводорода и морфологическими особенностями кокса не обнаружено.

2. Углеродный материал откладывается на индифферентной поверхности в виде высокополимерных (полиароматических) соединений, которые, благодаря повышенной в сравнении с температурой в реакционном объеме температуре поверхности реактора, проходят стадию дегидрирования и связанного с ним процесса вспучивания поверхности. Поскольку полимерный (карбонидный) материал, оседающий на стенки реактора, однороден, образующийся стекловидный углерод также однороден по всей толщине. Пластичное состояние предшествующей фазы определяет характерную особенность стеклоуглерода — способность повторять рельеф осадительной поверхности.

3. Кокс, образующийся в условиях катализа термической деструкции, имеет три морфологических уровня, которые характеризуются законченным геометрическим строением. Характерной особенностью процесса образования пиролитического кокса в присутствии Fe_2O_3 и Ni является преимущественное образование сферических частиц с их последующим срастанием в цепочки и агломераты. Оно обусловлено активной сорбцией водорода, образующегося на поверхности микро-сфер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старшов М. И., Старшов И. М. О катализе и ингибировании при пиролизе нефтяного сырья // Нефтехимия. 1979. № 4. С. 568—576.
2. Аарна А. Я., Васильев В. В., Жиряков Ю. Н. О катализе и ингибировании термической деструкции углеводородов // Изв. АН ЭССР. Хим. 1984. Т. 33. № 1. С. 39—45.
3. Ингибирование коксоотложения в печах пиролиза / Г. Л. Столяр, Т. Н. Мухина, В. А. Меньшиков и др. Обзор / ЦНИИТЭнефтехим. Сер. Нефтехимия и сланцепереработка. М., 1983.
4. Магарил Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов. — М., 1973.
5. Теснер П. А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. — М., 1972.
6. Baird T. Characterisation of carbons formed on nickel surfaces // Fuel. 1984. V. 63. P. 1081.
7. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. — М., 1967.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
г. Таллин

Поступила в редакцию
15.12.1986

Научно-исследовательский институт сланцев
г. Кохтла-Ярве

MICROMORPHOLOGY OF PYROCARBON FORMED IN INERT AND CATALYTIC CONDITIONS

The material of construction elements of pyrolysis devices has a catalytic effect on the formation of pyrocarbon, the process by-product. The control of clogging the pyrolysis devices with coke requires knowledge of the structure of carbon deposit formed in inert and catalytic conditions.

Scanning electron microscopic studies of pyrocarbon demonstrated a significant effect of the deposit surface composition on its morphology.

It was found that the coke formed in the catalytic conditions has three morphological levels of a well-formed geometric structure. The formation of spherical particles and their subsequent intergrowth into chains and sinters is characteristic of the reactions taking place on the surface of iron and nickel oxides.

*Academy of Sciences of the Estonian SSR,
Institute of Chemistry
Tallinn*

*Oil Shale Research Institute
Kohtla-Järve*