

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ БЕНЗОЛА

Докладчик:

Титов Евгений Юрьевич

доцент, к.т.н., доцент каф. ТЭПиХОВ,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева

+7-950-609-96-73

e.titov@nntu.ru

Тамбов, 2025г

Актуальность и научная новизна темы исследования

В представленной работе развивается новый принцип плазмохимического синтеза углеродных структур при действии электрических разрядов на жидкое сырье. Процесс синтеза осуществляется в модульном плазмохимическом реакторе без предварительного нагревания сырья, использования катализаторов и плазмообразующего газа.

Актуальность работы вызвана необходимостью разработки новых энергоэффективных методов получения углеродных материалов с заданными эксплуатационными и физико-химическими характеристиками, включая контролируемый размер частиц, пористость, структуры, удельную поверхность, рН, низкое содержание примесей, термическую и химическую стабильность и обусловлена активным развитием технологий в области возобновляемой энергетики, композиционных материалов, каталитических систем, адсорбентов, гибкой электроники и других наукоемких направлений промышленности.

Высококачественные электропроводящие сажи для аккумуляторов, топливных элементов и носителей катализаторов имеют высокую стоимость и производятся зарубежными компаниями: LITX MAX90 (Cabot Corporation, США), TIMICAL SUPER C65 и Super P Li (Imerys Graphite & Carbon, Франция), PRINTEX kappa 100 PWD (Orion Engineered Carbons, Люксембург), Denka Black (Denka, Япония), TOKABLACK (Tokai Carbon Co., Ltd., Япония), SDW3340P (SHANXI STARWIN SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD., Китай), Conductex i14 (Birla Carbon, Индия).

Плазмохимический пиролиз в жидкой фазе

Процесс плазмохимического пиролиза представляет собой совокупность реакций радикально-цепных превращений, инициируемых электрическим разрядом за счет перевода молекул углеводородов в возбужденное состояние и их дальнейших превращений. Метод индуцирования химических реакций обеспечивает разрыв связей C-C, C-H, C-S при относительно низких температурах (до 120 °C) и давлении (до 1 МПа) в реакторе.

При действии плазмы происходит образование свободных радикалов, карбенов, ион-радикалов и других частиц, а также протекают реакции дегидрирования, изомеризации, конденсации и др. Невозбужденные молекулы, оказавшиеся вне зоны плазменного образования, также частично вовлекаются в реакции с активными частицами, диффундирующими из зоны электрического разряда.



Импульсные разряды в жидкой фазе

Установка плазмохимического пиролиза

- 1) Многосекционный реактор с переменным объемом от 0.3 до 2.5л (давление до 10 атм, температура до 250 °C);
- 2) Холодильник до -15 C;
- 3) Система для управления и генерации электрических разрядов;
- 4) Источник постоянного тока EA-PSI 9750-06 2U до 750V;
- 5) Цифровой осциллограф MSO5074 Rigol;
- 6) Пробоотборник для анализа продуктов в газовой фазе;
- 7) Счетчик газа барабанный ВИКС-1 для измерения потока и объема газа;
- 8) Манометр
- 9) Счетчик электроэнергии, потребляемой системой;

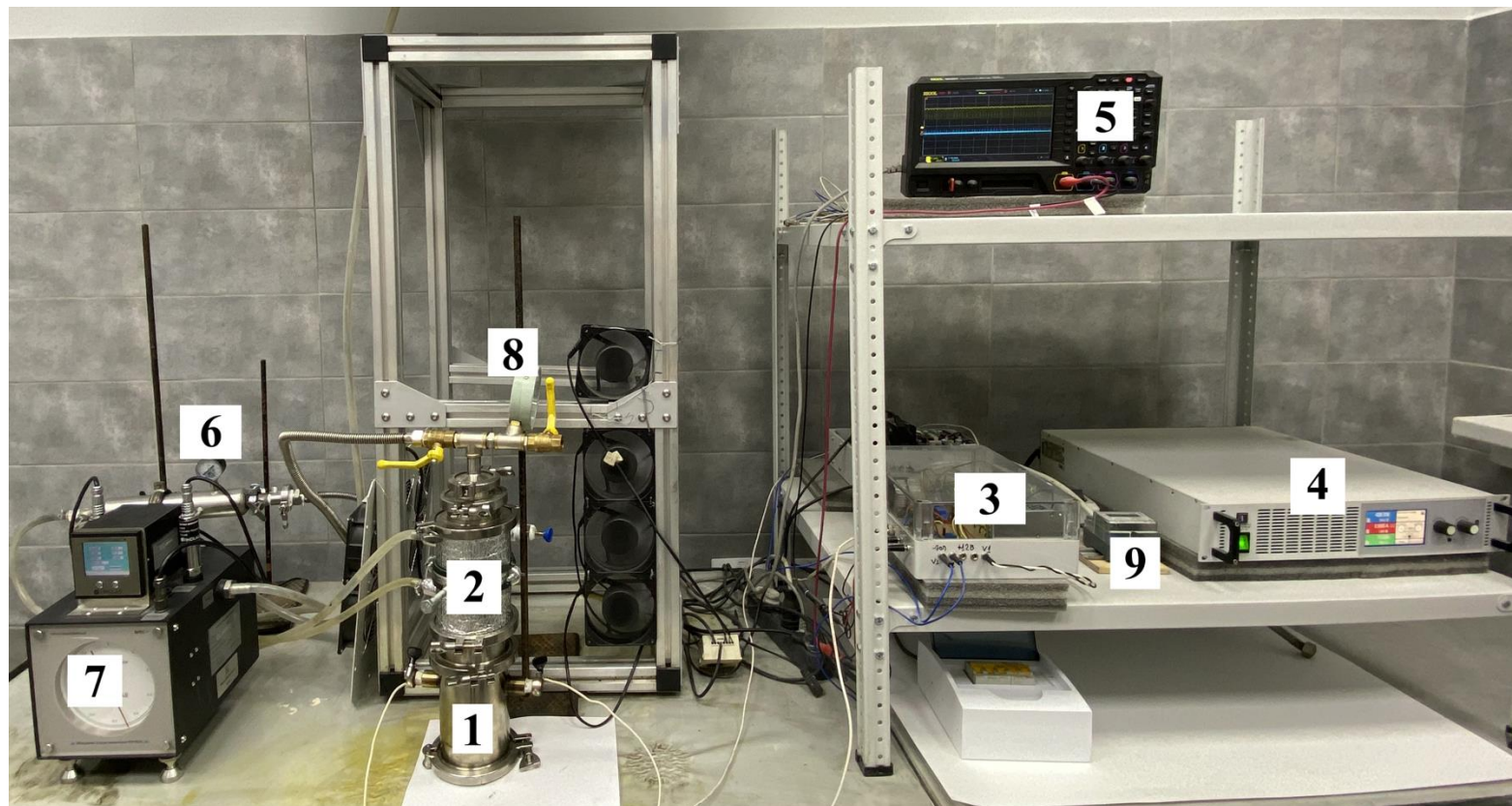



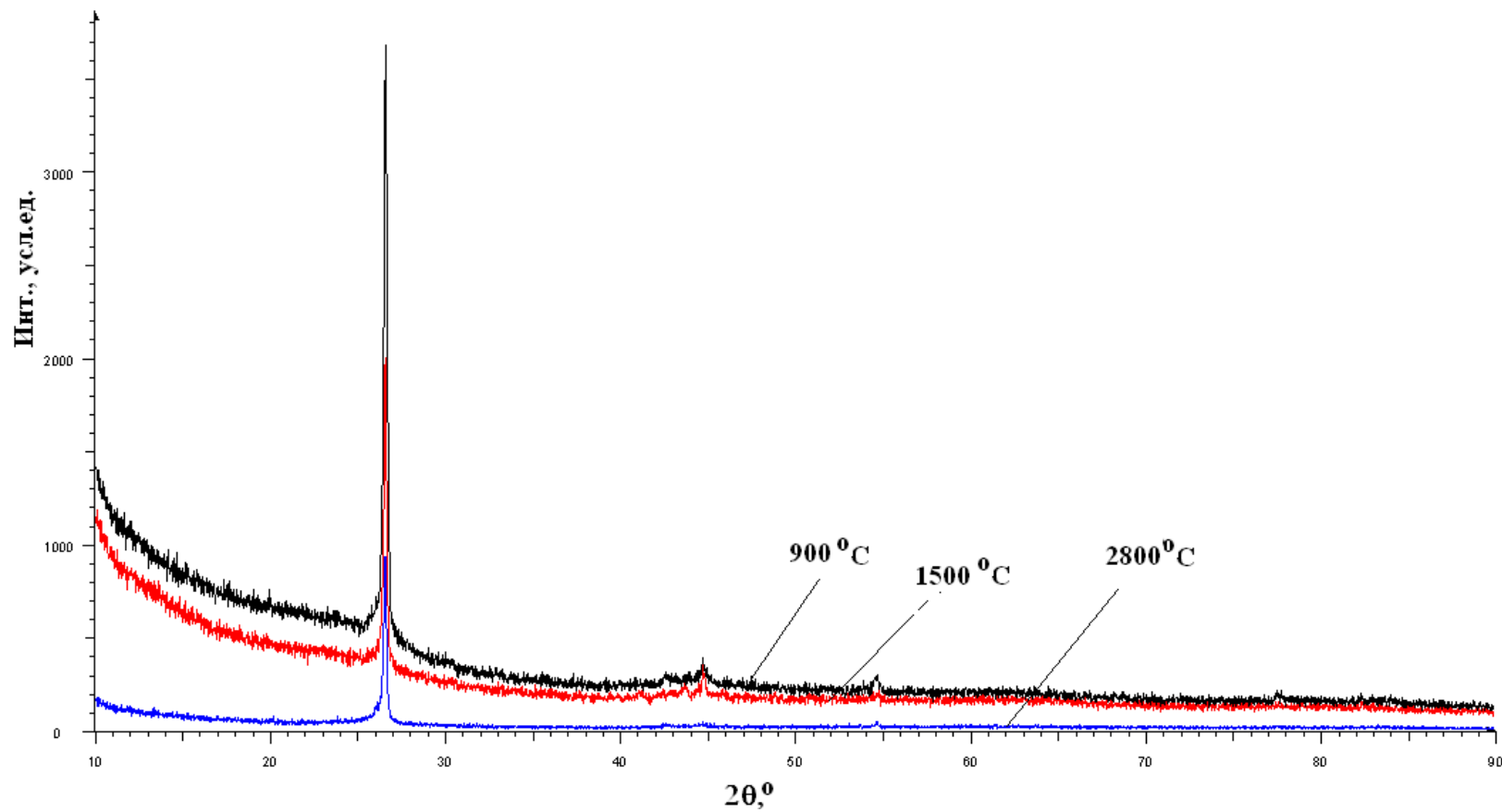
Рисунок 1. Установка для проведения
плазмохимического пиролиза

Сравнение с аналогами

Технико-экономические характеристики продукта	PLPYR-147	LITX200	TIMCAL Super P Li	PRINTEX Кappa 100 PWD
Сопротивление, мкОм/м	20	120	20	60
Площадь поверхности по БЭТ, м2/г	147	125-175	62	65-68
Содержание серы, %масс	менее 0,01	0,01	0,03	-
Зольность, %масс	менее 0,01	0,0015	0,05	0,05
Производитель	РФ	CABOT 	IMERYS	orion <small>ENGINEERED CARBONS</small>
Цена, рублей за кг	5 000	16 900	8 000	9 500



Дифрактограммы сажи из бензола при различной ТТО



НТР Пиролиз бензола, гексана, циклогексана

Сырье	Бензол	Гексан	Циклогексан
Общее время, мин	45	45	45
Производительность УМ г/час	8,33	0	0
Конверсия по сырью, %масс	5,23	6,17	3,92
Доля твердых продуктов	30,45	0	0
Выход твердых продуктов, %масс	1,56	0	0
Энергозатраты на 1 кг сырья, кВт*ч	5,67	5,48	8,51
Энергозатраты на кг газа, кВт*ч	8,42	5,30	8,34
Энергозатраты на 1 кг твердых пр, кВт*ч	18,97	-	-
Стоимость энергозатрат на 1 кг тв, 5р кВт*ч	94,84	-	-

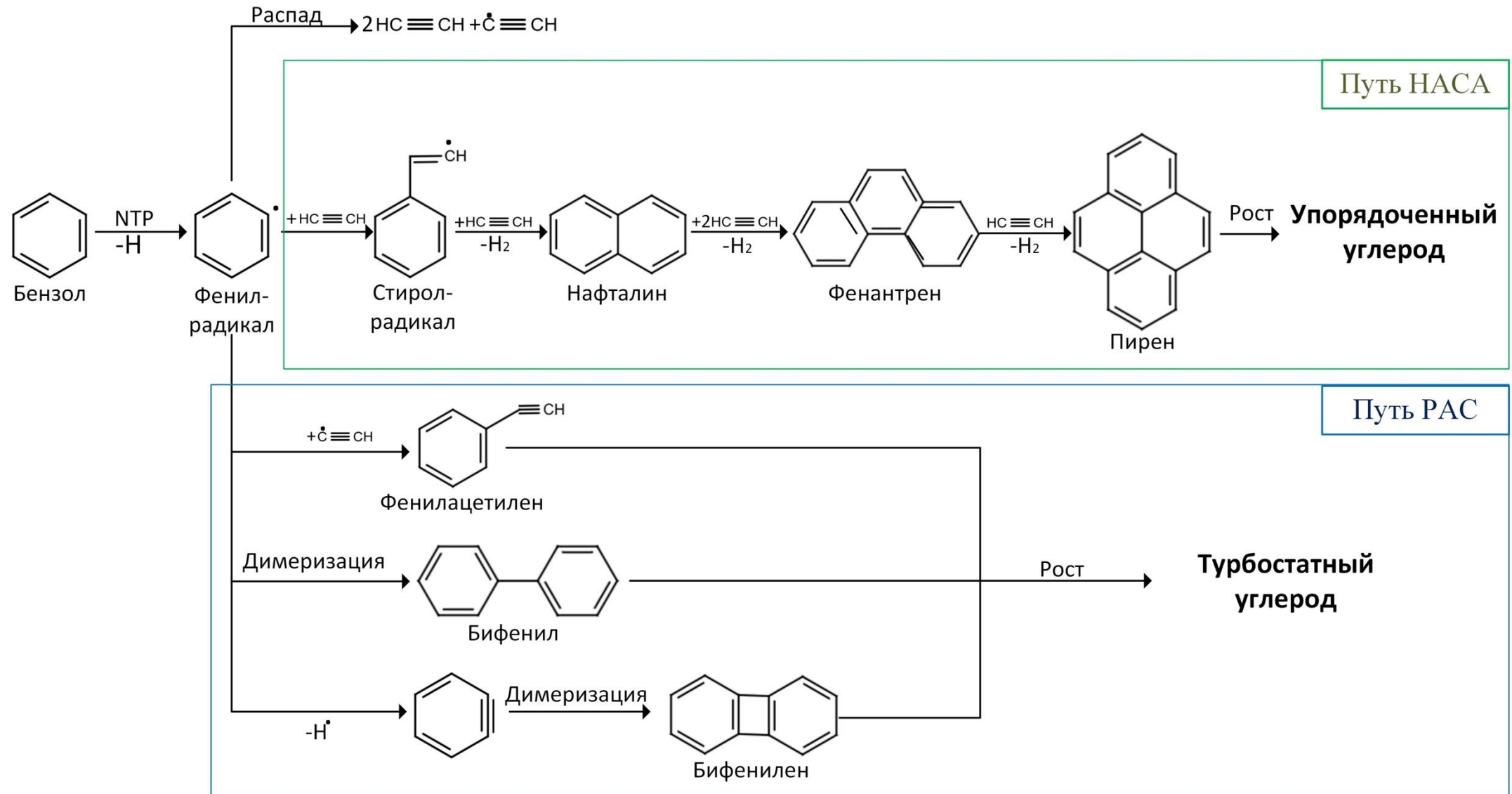
Состав газа при NTP пиролизе бензола, гексана, циклогексана

Состав газа	При пиролизе бензола	При пиролизе гексана	При пиролизе циклогексана
H ₂	73,86	53,04	64,82
CH ₄	0,55	6,74	2,70
C ₂ H ₄	1,01	9,80	5,26
C ₂ H ₆	0,04	0,68	0,11
C ₂ H ₂	21,88	24,27	24,05
C ₃ H ₈	0,13	1,01	0,26
C ₃ H ₄	0,71	0,84	0,77
1,3-C ₄ H ₆	0,05	0,06	0,27
i-C ₄ H ₁₀	0,01	0,00	0,00
n-C ₄ H ₁₀	0,02	0,07	0,01
neo-C ₅ H ₁₂	0,31	0,60	0,67
i-C ₅ H ₁₂	0,00	0,00	0,00
n-C ₅ H ₁₂	0,00	0,00	0,00
C ₆ +	1,43	2,89	1,07
Сумма	100,00	100,00	100,00

Состав смолообразных продуктов в кубовом остатке плазмохимического пиролиза бензола

Время процесса, мин	45	225
Стирол	10,3	-
Фенилацетилен	-	2,7
Нафталин	37,03	25,97
Бифенил	26,29	39,83
Бифенилен	18,95	17,35
Дифенилацетилен	2,69	3,25
Фенантрен	3,57	6,43
Пирен	1,26	4,47

Схема образования технического углерода при NTP пиролизе бензола



БЭТ анализ углеродных структур полученных при NTP пиролизе с посттермообработкой

Сажа (после 900 С)	Бензол	Толуол	О-ксилол	М-ксилол	П-ксилол	Мазут
Удельная площадь поверхности, м ² /г	177,40	184,00	206,47	193,51	215,86	1,30
Средний диаметр пор, нм	11,64	8,43	6,58	6,65	6,00	12,90
Средний объем пор, см ³ /г	0,51	0,39	0,34	0,32	0,32	0,004



Заключение

- Результаты плазмохимического пиролиза бензола показывают, что формирование характеристик технического углерода определяется конкуренцией двух механизмов: РАС, генерирующего структуры с дефектными мостиками и четырёхчленными циклами, и НАСА, способствующего росту упорядоченных полициклических ароматических систем.
- Анализ газовой и смолистой фаз позволил проследить эволюцию ПАУ от бензола до пирена. Сопоставление полученных данных показывает, что увеличение времени процесса усиливает вклад РАС, обеспечивая рост выхода углерода турбостратического характера, тогда как продукты НАСА ближе по структуре к графитовым слоям.
- Планируется проведение плазмохимического пиролиза промежуточных продуктов (стирола, бифенила и нафталина) при направлении РАС и НАСА для подтверждения механизма формирования углеродных структур.

Спасибо за внимание!

доцент, к.т.н., доцент каф. ТЭПиХОВ,
ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева

Титов Евгений Юрьевич

+7-950-609-96-73

e.titov@nntu.ru