

Новые углеродные материалы как продукты утилизации нефтяных попутных газов и углеводородных остатков

В. З. Мордкович, А. Р. Караева, И. В. Бородина

ВЛАДИМИР ЗАЛЬМАНОВИЧ МОРДКОВИЧ — доктор химических наук, заведующий лабораторией ООО «Центр исследований и разработок ЮКОС». Область научных интересов: химия и технология углеродных материалов, химия и технология наноматериалов, технологии переработки, разделения и очистки водородсодержащих газов.

АИДА РАЗИМОВНА КАРАЕВА — кандидат технических наук, научный сотрудник ООО «Центр исследований и разработок ЮКОС». Область научных интересов: гетерогенный катализ, химия и технология волокнистого углерода.

ИННА ВАЛЕРЬЕВНА БОРОДИНА — научный сотрудник ООО «Центр исследований и разработок ЮКОС». Область научных интересов: нефтепереработка, технология получения нефтяных коксов.

113999 Москва, Ленинский просп., 55/1, строение 2, ООО «Центр исследований и разработок ЮКОС», E-mail MordkovichVZ@yukos-rd.ru

Возможности пиролизической утилизации побочных углеводородных продуктов в производстве современных углеродных материалов

Добыча нефти, нефтепереработка и нефтехимия порождают огромное количество разнообразных побочных углеводородных продуктов. Среди этих продуктов можно выделить попутные газы нефтедобычи, тяжелые нефтяные остатки (вакуумный мазут, смола пиролиза, остатки каталитического крекинга и т.д.), различные нефтезаводские газы. Промышленная утилизация этих продуктов связана со значительными трудностями, а газообразные продукты зачастую просто сжигаются.

Наиболее удручающее положение сложилось с утилизацией попутных газов нефтедобычи, которые содержат, помимо метана, значительные количества более тяжелых углеводородов (вплоть до бутана), а также в ряде случаев диоксид углерода и сероводород. Сжигание попутного газа в факелах приводит к огромным потерям ценного углеводородсодержащего сырья и к негативным экологическим последствиям — способствует глобальному разрушению экосистемы Земли за счет выбросов углекислого газа и оксидов азота. В частности, в России до 6 млрд. м³ попутного газа в год оказывается невостребованным, он сгорает в промысловых факелах. Предприятия Западной Сибири выбрасывают более 12 млн. тонн диоксида углерода, что является для региона настоящим экологическим бедствием [1]. Но при всей очевидной материальной выгоде утилизации углеводородных отходов и недопустимости их сжигания с выбросом отходящих газов в атмосферу утилизация попутных газов на основе существующих методов переработки углеводородсодержащего сырья нередко признается экономически нецелесообразной из-за больших капитальных затрат, транспортных проблем, отсутствия в районах нефтедобычи развитой промышленной инфраструктуры.

Утилизация тяжелых остатков нефтепереработки, которые получают на производственных площадках

нефтеперерабатывающих предприятий с развитой инфраструктурой, также вызывает множество проблем. В промышленности и научно-технических кругах господствует мнение, что при утилизации тяжелых нефтяных остатков необходимо добиваться как можно большего выхода светлых нефтепродуктов, при этом не принимается во внимание качество образующихся твердых остатков. Более того, получила распространение концепция глубокой переработки нефти, подразумевающая полное избавление от каких-либо твердых остатков путем их сжигания или газификации в низкоэнергетический газ, причем газификация требует дополнительного привлечения природного газа или водорода со стороны [2].

Относительно простая, как правило, одностадийная переработка углеводородных отходов в углеродные материалы, на первый взгляд весьма привлекательна, особенно если учесть, что ее побочным продуктом является водород, потребность в котором растет. На самом же деле из-за низкой рыночной стоимости углеродных материалов, производимых в рамках традиционных технологий (технический углерод, кокс), промышленность не стремится широко вводить утилизацию углеводородных отходов с получением углерода.

В то же время все перечисленные виды побочных углеводородных продуктов являются многообещающим сырьем для производства ценных углеродных материалов, которые по сравнению с рядовыми углеродными материалами имеют высокую добавленную стоимость и спрос на которые устойчиво растет. Некоторые из них, как например углеродные нановолокна, представляют собой новый тип высокопрочного углеродного материала. Другие же, например игольчатый кокс повышенного качества, известны десятки лет, но только в последнее время они нашли широкое применение благодаря своим улучшенным физико-химическим и механическим свойствам, обусловленным упорядоченной наноструктурой. Рыночная цена на игольчатый кокс достигает 400—700 долл. за тонну,

внутрироссийский спрос на него составляет в настоящее время более 100000 тонн в год. Стоимость углеродного волокна конструкционного качества равна 2500000 долл. за тонну, внутрироссийский спрос на это волокно составляет свыше 500 тонн в год, а мировой спрос — свыше 12000 тонн в год. Указанные цены многократно (для углеродного волокна на несколько порядков) превосходят текущие цены на технический углерод и рядовые малоценные коксы.

Технология утилизации попутных газов нефтедобычи и нефтезаводских газов с получением новых углеродных материалов, основанная на существующем пиролизном процессе переработки углеводородного сырья, вполне конкурентоспособна с передовыми технологиями, а именно с процессом получения синтетического топлива (GTL), причем утилизация позволяет получать более ценный товарный продукт, но в отличие от процесса GTL она не в состоянии обеспечить переработку огромного объема попутных газов. Тем не менее обе технологии могут быть успешно реализованы для утилизации попутных газов нефтедобычи и нефтезаводских газов.

Что касается утилизации тяжелых нефтяных остатков, то здесь наиболее перспективным направлением представляется получение на их основе игольчатых коксов повышенного качества (так называемые коксы Super Premium) и других ценных углеродных материалов.

Углеродные нановолокна и нанотрубки, получаемые из углеводородных остатков

Наиболее важными продуктами утилизации побочных углеводородных потоков являются углеродные нановолокна и нанотрубки, а также игольчатые коксы.

В последние годы наблюдается переход от стадии разработок сверхвысокопрочных углеродных нановолокон в научных лабораториях к промышленной практике. Углеродные нановолокна представляют собой пряжу из сверхтонких мономолекулярных углеродных волокон диаметром менее 0,1 мкм (100 нм). Такие волокна отличаются очень высоким модулем упругости и пределом прочности на разрыв. В частности, волокно толщиной с человеческий волос, около 50 мкм, выдерживает груз массой 2 кг, в то время как стальная проволока той же толщины — только 200 г. Другие практические важные свойства углеродных нановолокон — это высокая электропроводность, коррозионная стойкость, неизменность механических свойств в широком интервале температур (от криогенных до свыше 1000 °С), прекрасная совместимость с живыми тканями.

Углеродные нановолокна являются ближайшими родственниками обычных микрометрических углеродных волокон, которые выпускаются в количестве более десяти тысяч тонн в год и широко используются в промышленности. Обычные углеродные волокна — также относительно новый материал, свойства которого, в частности прочность, улучшились по меньшей мере вдвое за последние десять лет. Однако нановолокна уже сегодняшнего поколения превосходят обычные волокна по многим параметрам и имеют значительные резервы улучшения своих свойств.

Волокнистые углеродные наноструктуры, получаемые путем пиролиза смесей углеводородов, в научно-технической литературе [3—20] можно встретить

под различными названиями: волокнистый углерод, каталитический филаментный углерод, волокнистый пироуглерод (vapor-grown carbon fibers, carbon nanotubes, carbon filaments, carbon fibrils). Наиболее последовательные и распространенные сейчас названия — углеродные нанотрубки и нановолокна. Многообразие видов этих материалов можно классифицировать по природе исходного сырья, по методам получения, по структурным и текстурным характеристикам (пористость, удельная поверхность, размеры и распределение пор) и областям применения.

Углеродные нанотрубки и нановолокна образуются в результате топохимических реакций при пиролизе углеродсодержащих газов (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , пары C_6H_6 и т.д.) на каталитически активных поверхностях металлов VIII группы периодической системы Д.И. Менделеева (Fe, Co, Ni и др.) при температурах 300—1500 °С [4—7, 12—19]. В зависимости от используемого сырья получают графитирующиеся и неграфитирующиеся формы углерода. От природы катализатора зависит образование неполных или трубчатых форм: железо обуславливает формирование волокна почти без внутренней полости, никель — трубчатой формы, кобальт позволяет получать оба вида. Возможно использование смеси катализаторов [7].

Диаметр углеродных нанотрубок/нановолокон варьирует в пределах 0,4—500 нм, длина может быть от 1 мкм и до нескольких десятков микрометров [10, 20]. Существует способ синтеза длинных углеродных нановолокон, длина которых может достигать нескольких десятков сантиметров [6, 20, 21]. Но этой длины недостаточно для производства текстильного (непрерывного) волокна. Из нановолокон сегодняшнего поколения можно готовить только штапельное (прерывистое) волокно. Это обстоятельство, естественно, ограничивает области применения нановолокна. Другим ограничением до недавнего времени была неравномерность свойств — свойства сильно отличаются от волокна к волокну, но эта проблема в последние годы успешно решается [22]. Вместе с тем огромным преимуществом выращиваемых пиролизом углеводородных волокон является то, что диаметр их может быть сколь угодно малым, причем нижний предел ограничивается не толщиной исходного полимерного волокна, как у микрометрических пековых и полиакрилонитрильных волокон (ПАН-волокно), а минимальным диаметром углеродной мономолекулярной нанотрубки, равным 0,7 нм [19—21]. Собственно нановолокнами называют газовые волокна (волокна, получаемые пиролизом газообразного сырья) диаметром менее 100 нм. При таком диаметре свойства волокна, особенно его прочность, качественно меняются.

Важными механическими свойствами волоконных материалов являются прочность на разрыв (далее в тексте — «прочность»), характеризующая усилие на единицу площади сечения волокна, при котором происходит его разрыв, модуль продольной упругости, определяющий жесткость волокна при растяжении, и предельная деформация — максимальное удлинение, при котором волокно еще не рвется.

В зависимости от прочности σ и модуля упругости E углеродные волокна традиционно классифицируют на высокопрочные ($\sigma > 3$ ГПа) и сверхвысокопрочные ($\sigma > 4,5$ ГПа), низко модульные ($E < 100$ ГПа), сред-

немодульные ($E = 200\text{--}320$ ГПа), высокомодульные ($E > 350$ ГПа) и ультравысокомодульные ($E > 450$ ГПа) [23]. Эта классификация довольно условная, по мере развития области углеродных волокон их классификационный признак уточняется. Если первичное деление волокон на высокопрочные и высокомодульные было основополагающим, то затем в связи с использованием этих волокон в аэрокосмической технике стали учитывать также такой показатель, как предельную деформацию волокна. Кроме того, появились ПАН-волокна и газовые волокна, сочетающие в себе сверхвысокую прочность и ультравысокий модуль упругости. В настоящее время чаще применяют более общий критерий классификации по функциональному назначению: волокна общего назначения (general-purpose, или GP grade) и волокна особого качества (high-performance или HP grade).

Углеродные нановолокна являются и сверхвысокопрочными, и ультравысокомодульными. Собственно прочность нановолокон достигает 12 ГПа (в перспективе 30 ГПа), поэтому для нановолокон можно было бы ввести новую градацию — ультравысокопрочные. Полагаем, что это будет сделано по мере внедрения этих волокон в промышленную практику. На рис. 1 и в табл. 1 проведено сравнение свойств различных волокон, в том числе и неуглеродных.

Механические свойства углеродных волокон даже одинакового происхождения и одинаковой толщины могут сильно различаться, что определяется различием в строении волокна.

В зависимости от условий синтеза (состав катализатора и исходных углеродсодержащих газов, температура и другие факторы) получаемые углеродные нанотрубки и нановолокна могут принимать самые разнообразные формы — от простых прямолинейных или скрученных волокон, в том числе в виде различных спиралей, до весьма причудливых форм (рис. 2).

Углеродные нанотрубки/нановолокна состоят из слоев плоских шестичленных углеродных циклов и имеют обычно турбостратную структуру, где отдельные слои смещены и развернуты относительно друг друга по оси, перпендикулярной плоскости графенового слоя. Важнейшая особенность этих объектов — разнообразие их каркасной структуры (рис. 3). Они могут быть открытыми, с одним закрытым концом или замкнутые в полусферическую фуллереноподобную поверхность, могут быть однослойными, двухслойными и многослойными. На концах закрытых

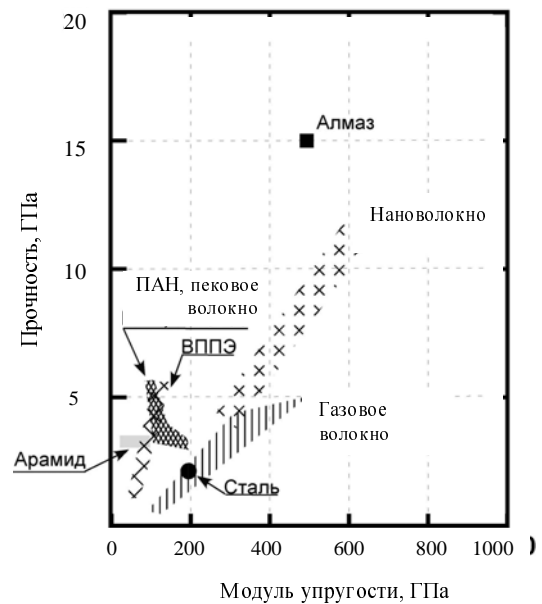


Рис. 1. Сравнительная оценка механических свойств различных волокон.

Рассматриваются ПАН-волокно, углеродные пековое и газовое волокна, углеродное нановолокно, волокно из алмазного уса, волокно арамид (жесткоцепные полимеры на основе жидкокристаллических полиамидов типа кевлара), волокно из высокопрочного полиэтилена (ВППЭ) и легированной стальной проволоки [6]

углеродных нанотрубок помимо шестиугольных ячеек, характерных для структуры графита, присутствуют пятиугольные ячейки. Этот вид углерода имеет три типа реакционных центров: двойные углерод—углеродные фуллереноподобные связи на замкнутых полусферических концах трубки, ароматические графитоподобные шестичленные кольца на боковой цилиндрической поверхности и атомы углерода со свободными (ненасыщенными) связями на открытых концах нанотрубки. Поскольку химические связи между структурными элементами этого вида углерода более устойчивы, то углеродные нанотрубки/нановолокна проявляют необычайно высокую прочность [6]. Кроме того, эти материалы демонстрируют целый спектр самых неожиданных электрических, магнитных, оптических свойств [6, 10, 21].

Таблица 1

Свойства некоторых углеродных волокон

Характеристика	Изотропное пековое волокно	Мезофазное пековое волокно	ПАН-волокно	Газовое волокно	Углеродное нановолокно
Диаметр, мкм	14,5	6,5	10	5—8	0,05
Плотность, г/см ³	1,57	1,81	2,0	2,0	2,1
Предел прочности на разрыв, МПа	600	2500	2100	4000	12000
Модуль продольной упругости, ГПа	30	300	520	300	600
Удельное электрическое сопротивление, Ом · см	$5 \cdot 10^3$	800	500	50	20

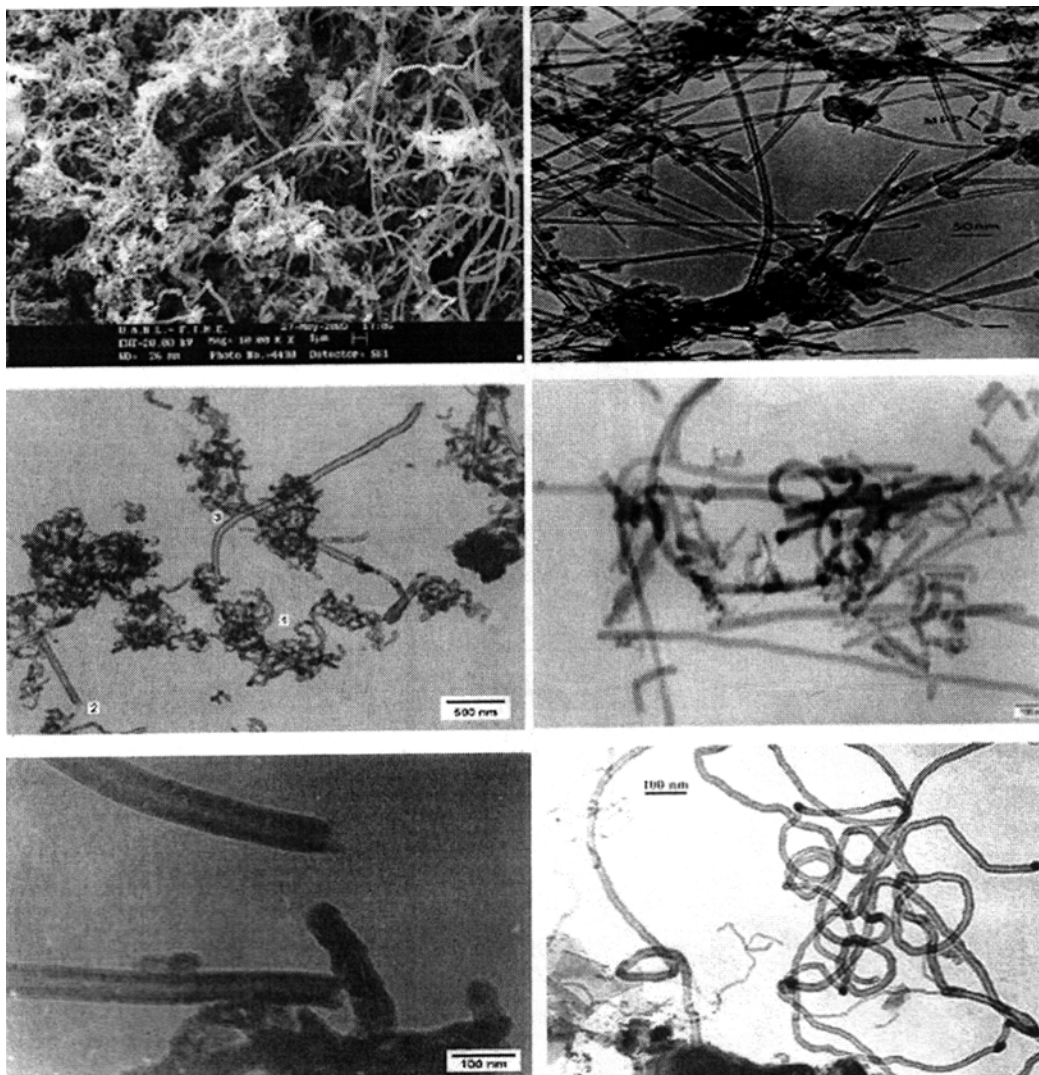


Рис. 2. Электронные микрофотографии различных углеродных нанотрубок и нановолокон.

Изображения получены в просвечивающем электронном микроскопе [24–28]

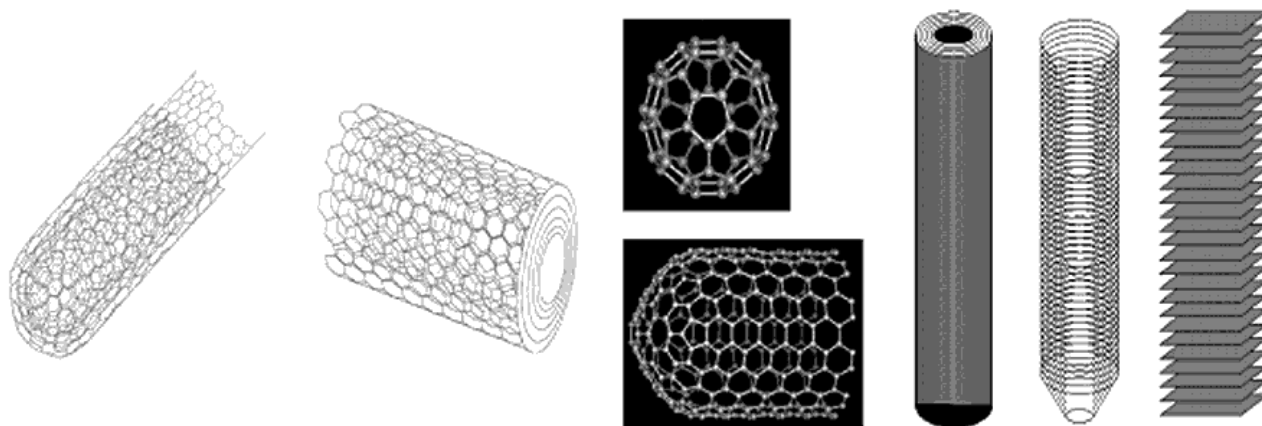


Рис. 3. Каркасные углеродные структуры нановолокон и нанотрубок

Благодаря комплексу рассмотренных выше свойств нанотрубки и нановолокна уже нашли применение в ряде отраслей промышленности и техники. Спектр их применения весьма разнообразен. Это сорбенты, армирующие добавки в композиционные материалы, обеспечивающие высокую прочность, армирующие добавки в полимерные материалы в производстве электропроводящих композитов, компонент холодных полевых катодов в дисплеях и источниках света нового поколения, в углерод-литиевых батареях и суперконденсаторах. В перспективе они могут найти применение и в других областях науки и техники, в частности, в качестве добавок в металлы для получения сверхпроводящих материалов, как компоненты для усиления тепло- и электропроводности материалов, как полупроводниковые транзисторы на основе $p-n$ -переходов, а также могут служить носителями катализаторов.

Игольчатые коксы, получаемые из углеводородных остатков

Игольчатые коксы, как и нановолокна, представляют собой анизотропный материал с ярко выраженной волокнистой структурой. Их получают методом замедленного коксования, модифицированным в соответствии с усилением требований к качеству подаваемых на коксование тяжелых фракций, к давлению и температурному режиму процесса. Высококачественные электроды для сталелитейной промышленности изготавливают только на основе игольчатого кокса.

В настоящее время игольчатый кокс производят всего три страны — Англия, США и Япония. Обычно игольчатый кокс хорошего качества представляет собой плотную массу, структурными элементами которой являются углеродные нити или иголки, ориентированные в одном направлении (рис. 4). Ярко выраженное кристаллическое строение такого кокса определяет высокие значения коэффициента термического расширения и удельного электрического сопротивления — свойства, необходимые, в частности, для производства графитизированных электродов, обеспечивающих сверхвысокую плотность тока.

Высококачественные игольчатые коксы зарубежного производства по основным классификационным признакам (коэффициент термического расширения, степень анизотропии, содержание серы) делят на Ordinary, Premium и Super Premium [29] (табл. 2).

Возрастающие требования к качеству углеродных материалов как по показателям отдельных свойств, так и по стабильности свойств в значительной степени реализуются путем выбора сырья и условий его переработки. Физико-химические свойства коксов (влажность, зольность, содержание серы, элементный состав органической части) формируются на стадии получения игольчатого кокса и в значительной степени зависят от природы и качества сырья коксования и способа производства.

Помимо структурных требований, для обеспечения качества игольчатых коксов важную роль



Рис. 4. Электронная микрофотография образца типичного игольчатого кокса

играет ограничение по содержанию серы. Это требование обусловлено тем, что в соединениях кокса, особенно в гетероциклических, содержатся прочные связи C—S, сохраняющиеся до температур 1300—1400 °С, при более высоких температурах они начинают разрываться, выделяющаяся сера вспучивает кокс, в результате в структуре графита возникают дефекты. Поэтому удельное электрическое сопротивление графитизированных электродов на основе коксов с повышенным содержанием серы достаточно высокое [30]. По принятым нормам содержание серы в игольчатом коксе Super Premium не должно превышать 0,5% [31]. Чем выше содержание кислорода и серы в продуктах коксования, тем более мелковолоконистой получается структура кокса. Кроме того, содержащаяся в коксе сера усиливает коррозию оборудования и загрязняет атмосферу.

Возможны два пути получения малосернистого игольчатого кокса: обессеривание сырья коксования и обессеривание непосредственно игольчатого кокса. В первом случае используются общепринятые технологии гидроочистки, при этом значительные капиталовложения в гидроочистку (сопоставимые с капиталовложениями непосредственно в установку замедленного коксования [2]) вполне окупаются за счет многократно большей конечной стоимости продукции. Вто-

Таблица 2

Свойства нефтяных игольчатых коксов [29]

Характеристика	Тип кокса		
	Ordinary	Premium	Super Premium
Истинная плотность, г/см ³	2,120—2,125	2,125—2,130	2,130—2,140
Коэффициент термического расширения, 10 ⁻⁶ · К ⁻¹	7,0—8,5	4,5—5,5	3,0—4,0
Степень анизотропии	1,9—2,1	1,7—1,8	1,7
Массовая доля, %			
серы	1,4—1,7	0,9—1,1	0,2—0,8
летучих	0,007—0,009	0,003—0,004	0,001
зола	0,20—0,30	0,15—0,25	0,05—0,15

рой путь, хотя он широко исследовался, пока не внедрен в промышленную практику.

Подготовка сырья для получения игольчатого кокса не ограничивается удалением серы. Необходимо также довести до оптимальных значений содержание ароматических углеводородов, гетероциклических органических соединений и частиц углеродной мезофазы, так называемых карбоидов. Один из способов предварительной подготовки сырья — увеличение содержания в нем ароматических углеводородов, желателно конденсированных деалкилированных. Увеличение содержания тяжелых фракций в сырье коксования является необходимым технологическим фактором для повышения технико-экономических показателей процесса коксования. Тщательный подбор и интенсивное смешивание потоков тяжелых фракций, центрифугирование и фильтрование являются условиями, которые обеспечивают получение высококачественного ценного продукта.

Оценка качества получаемого кокса осуществляется по целому набору параметров: химический состав, истинная плотность, микроструктура, коэффициент термического расширения и др. [32]. Надо сказать, что международно признанного стандарта проведения соответствующих измерений не существует, что сильно затрудняет перекрестную оценку продукции различных производителей.

Работы ООО «Центр исследований и разработок ЮКОС» проводятся как в области технологии карбонизации и графитизации углеводородного сырья, так и в области комплексного измерения свойств и сертификации получаемых углеродных материалов.

Утилизация попутных газов нефтепереработки и нефтезаводских газов может проводиться с получением ценного углеродного волокна как функционального, так и конструкционного назначения. При этом различные составы газов требуют оптимизации технологии по катализатору и температурному режиму процесса пиролиза. Побочным продуктом каталитического пиролиза является чистый водород, получаемый в количестве 200—300 кг на тонну углеродного продукта. На основе тяжелых углеводородных остатков также можно производить углеродное волокно, однако более перспективным направлением является все же получение игольчатого кокса.

Следует отметить, что различные методы утилизации реализуются в промышленности по-разному. Так, переход к получению игольчатого кокса требует модернизации существующих крупных установок замедленного коксования, а для производства углеродного нановолокна необходимо строительство новых относительно небольших установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попов В.В. Вест. ОГГГН РАН, 1999, № 3(9).
2. Переработка нефтяных остатков. Материалы международного семинара ExxonMobil, Москва, 22.09.2004.
3. Радушкевич А.В., Лукьянович В.И. Ж. физической химии, 1952, т.24, с. 88—95.
4. Iijima S. Nature, 1991, v. 354, № 6348, p. 56—61.
5. Iijima S., Ichihara T. Ibid., 1993, № 363, p. 603.
6. Мордкович В.З. Химическая промышленность, 2003, № 2, с. 12—21.
7. Фалалов А.С. Углерод: межслоевые соединения и композиции на его основе. М.: Аспект пресс, 1997, с. 717.
8. Французов В.К., Петрусенко А.П., Пеинев Б.В., Ланудус А.Л. Химия твердого топлива, 2000, № 2, с. 52—66.
9. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D.G., Zaikovskii V.I., Avdeeva L.B. Carbon, 1998, v. 36(12)б, p. 87.
10. Раков Э.Г. Успехи химии, 2001, т. 70, № 10, с. 934—972.
11. Fenelonov V.B., Derevyankin A.Yu., Okkel' L.G. Carbon, 1997, v. 35(8), p. 1129.
12. Михайлова А.В., Алексеев А.М., Бесков В.С. Теор. основы хим. технологии, 1996, т. 30, № 2, с. 195—199.
13. Kock A.J.H.M., De Bokx P.K., Boellaard E. e. a. J. Catal., 1985, v. 96, № 2, p. 468—480.
14. Rodriguez N.M., Chambers A., Baker R.T.K. Langmuir, 1995, v. 11, p. 3862—3867.
15. Патент США 5589152, 1996.
16. Печуро Н.С., Французов В.К. Темат. обзор ЦНИИТЭнефтехим., Москва, 1989, 76 с.
17. Baker R.T.K., Harris P.S. Chemistry and Physics of carbon, 1978, v. 14, p. 83—165.
18. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Успехи химии, 2001, т. 70, № 2, с. 149—166.
19. Раков Э.Г. Ж. неорганической химии, 1999, т. 44, № 11, с. 1827—1840.
20. Kenneth B.K. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. In: V. X, 2003, p. 1—22.
21. Ebbesen T.W. Carbon nanotubes: preparation and properties. CRC Press, 1997, p. 295.
22. Inagaki M. New Carbons — Control of Structure and Functions. Oxford: Elsevier Sci., 2002.
23. Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А. и др. Рос. хим. ж. (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2001, т. 44, № 2, с. 56.
24. Лухолобова В.А. Сорос. образов. ж., 1997, № 5, с. 35—42.
25. Ubaldo Ortiz Mende; Oxana V. Kharissova, Manuel Rodriguez Rev. Adv. Mater. Sci., 2003, v. 5, p. 398—402.
26. Шайхутдинов Ш.К., Авдеева Л.Б., Малахов И.В. ИБ РФФИ 96-03-33781-а, 1996, т. 4, с. 493.
27. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. J. Alternative Energy and Ecology, 2002, v. 6, p. 34—36.
28. Rich Andrew, Collins Patrick, Hagerstrom John Society of Automotive Engineers, 2002, № 1, p. 1037—1043.
29. Гимаев Р.Н., Шипков Н.Н., Горпиненко М.С., Зеленина В.В., Смоленцева В.А. Нефтяной игольчатый кокс. Структура и свойства. Уфа: изд. Башкирского ун-та, 1996, 212 с.
30. Горпиненко М.С., Зеленина В.В., Смоленцева В.А. Химия и технология топлив и масел, 1983, № 3, с. 19—21.
31. Stokes C.A., Guercio V.J. Chemical economy and engineering review, 1984, v. 16, № 10.
32. Практическое руководство по методам контроля качества сырья для производства углеродных материалов. М.: МЦМ СССР, 1982, 144 с.