

УДК 665.667.09.735

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМОЛ ЭКСТРАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ САЖ

© 2000 г. А. Г. Васютинская, Р. А. Алдашев, Ю. М. Королев*, З. А. Мансуров

Казахский государственный национальный университет им. аль-Фараби, Алматы

* Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Поступила в редакцию 26.01.99 г.

Исследована возможность получения мезофазных пеков из смол, полученных при экстракции низкотемпературных саж. Определены оптимальные условия термополиконденсации смол. Рентгенофазовый состав и структурные характеристики полученных пеков исследованы рентгенографическим методом.

Известно, что пеки различного происхождения при термополиконденсации образуют продукты с упорядоченной структурой (мезофазой). Изучению состава исходного сырья, процессов термообработки пеков и определению структуры полученных продуктов посвящен ряд работ [1, 2].

Работы, проведенные по исследованию процессов сажеобразования при низкотемпературном горении углеводородов, позволили рассматривать сажеобразующие пламена в качестве химического реактора, которым можно управлять с целью получения полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) [3]. Склонность ПЦАУ образовывать жидкокристаллическую фазу при термообработке открывает возможность получения на их основе мезофазных пеков.

Ранее были изучены характеристики смол экстракции саж и установлено, что по своим показателям они близки к смолам пиролиза, однако содержание ароматических углеводородов в смолах экстракции саж значительно выше и достигает 70%, причем заметную долю их составляют высококонденсированные углеводороды. Физико-химические характеристики подобных смол приведены в работе [4].

Цель настоящей работы – изучение изменений, происходящих в процессе термополиконденсации смол экстракции, а также структурные характеристики получаемых мезофазных пеков рентгенографическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы экстракты саж, полученные при горении пропана и смеси пропана с бензолом в режиме сажеобразования в двухсекционном раздельнообогреваемом реакторе [3].

Для проведения термообработки смолу, полученную экстракцией пропановых саж, загружали в реактор и подвергали нагреву в среде аргона при

325–465°C со скоростью 5–10°C/мин и выдерживали при заданной температуре 1–13 ч. Затем полученный пек вакуумировали при остаточном давлении 0.03 МПа, удаляя летучие фракции. Полученные пеки с выходом 18–37% содержат 27–85% мезофазы и имеют температуру размягчения 175–255°C. Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2. Содержание мезофазы в пекках определяли методом экстракции в пиридине [5].

Аналогичные исследования проводили со смолами экстракции пропан-бензольных саж. Термообработку смол осуществляли по схеме, указанной для пропановых смол, в интервале температур 320–420°C. Время термополиконденсации изменяли в пределах от 0.25 до 8 ч (табл. 3). Увеличение температуры и времени термообработки, так же как и в первом случае, приводит к увеличению выхода пекка и содержания в нем мезофазы от 23 до 98%. Аналогичные результаты были получены при меньшем времени и температуре термообработки, что связано с различием в химическом составе смол экстракции [6].

Как следует из данных табл. 1, 2 и 3, при температурах ниже 350°C и времени менее 1 ч образу-

Таблица 1. Зависимость характеристик пекка из смолы экстракции пропан-кислородных саж от параметров процесса термополиконденсации. Время термообработки 1 ч

Номер образца	Температура термообработки, °C	Выход пекка, %	Содержание мезофазы, %	Температура размягчения пекка, $t_{\text{раз}}$, °C
1	325	15	27	175
2	350	18	45	210
3	420	27	65	230
4	465	28	66	245

ются пеки с невысоким выходом и относительно малым содержанием мезофазы. Увеличение температуры выше 420°C и времени процесса термообработки выше 10 ч приводит к увеличению выхода пека и содержанию в нем мезофазы.

Кривые рассеяния рентгеновских лучей регистрировали на дифрактометре "Дрон-3-05" в диапазоне углов от 1 до 30°θ на медном излучении CuK_α.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено сравнение мезофазных пеков, полученных из смол экстракции низкотемпературных саж, на основании данных рентгенографического количественного фазового анализа с использованием методики, предложенной в работе [7].

Все исследованные образцы характеризуются сложным, но аналогичным типом дифракции, представляющей собой суперпозицию рефлексов нескольких рентгенографических фаз.

На рисунке приведена дифрактограмма пека из смолы экстракции пропан-бензольных саж. После дезинтеграции дифракционного спектра выделены рефлексы следующих компонентов: графитоподобная фаза (Г_ф) с $d \sim 3.48\text{--}3.86 \text{ \AA}$; полинафтеновая (Н_ф) с $d \sim 4.7 \text{ \AA}$; углеводородная фаза (У_ф) с $d \sim 8.0\text{--}8.5 \text{ \AA}$. Наряду с определением количественных соотношений указанных фаз для графитоподобной фазы были также вычислены значения d_{002} , L_c , L_a и коэффициент графитизации K_r , вычисленный по модифицированной формуле Тагири [8]:

$$K_r = (L_{002} \times 10^{-2}) / (d_{002} - 3.35),$$

где L_{002} – размер областей когерентного рассеяния вдоль направления (001), перпендикулярного графитовым плоскостям. K_r характеризует степень приближения структуры графитоподобной фазы к структуре графита.

В табл. 4 приведены данные для полученных нами мезофазных пеков при одинаковых условиях (термообработку проводили при 250°C 3 ч и затем выдерживали в течение 6 ч при 360°C). Из полученных данных можно сделать вывод, что рентгеноструктурные характеристики "организованной" части полученных пеков близки к рентгеноструктурным характеристикам нефтяных пеков и асфальтенов, которые образуют кластеры из 5–6 слоев [9].

Для инициирования процессов дегидрополиконденсации в качестве добавки использовали фталевый ангидрид в количестве 10% от массы смолы экстракции, добавка которого приводит к изменению группового состава пека, повышает температуру его размягчения и увеличивает содержание мезофазы [6].

Различия в составе смол и добавка фталевый ангидрида проявляются при графитизации пека.

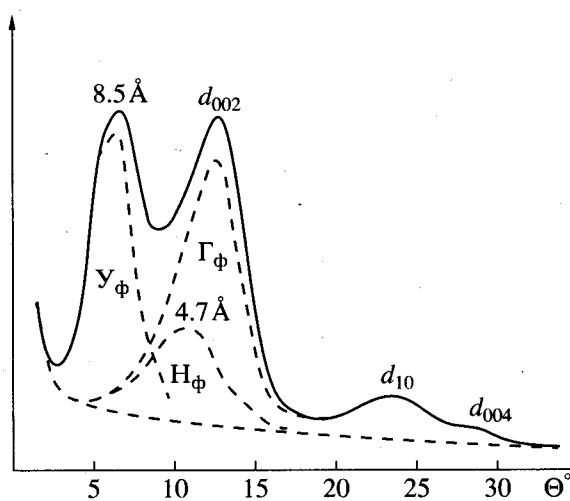
Таблица 2. Зависимость характеристик пека из смолы экстракции пропан-кислородных саж от параметров процесса термополиконденсации. Температура термообработки 420°C

Номер образца	Время термообработки, ч	Выход пека, %	Содержание мезофазы, %	Температура размягчения пека, $t_{\text{раз}}$, °C
1	0.5	18	35	190
2	1	27	65	230
3	10	37	85	255
4	13.5	36	85	275

Таблица 3. Зависимость характеристик пека из смолы экстракции пропан-бензольных саж от параметров процесса термополиконденсации

Номер образца	Температура термообработки, °C	Время процесса, ч	Выход готового продукта, мас. %	Содержание мезофазы, %	Температура размягчения пека, °C
1	420	0.25	37	65	180
2	420	8.0	78	98	212
3	380	4.0	60	74	174
4	380	6.0	52	64	165
5	350	0.5	23	52	137
6	320	4.0	40	50	145
7	320	8.0	65	62	160

Пек из смолы экстракции пропан-бензольных саж с добавкой фталевый ангидрида (МП-6) имеет самые высокие структурные характеристики этой фазы: $d_{002} 3.59 \text{ \AA}$, $L_c 23 \text{ \AA}$, коэффициент



Дифрактограмма пека из смолы экстракции пропан-бензольных саж.

Таблица 4. Рентгеноструктурные характеристики мезофазных пеков

Пробы	Рентгенографические фазы, %			Для Γ_{ϕ} , Å			Число слоев	K_r
	$\Gamma_{\phi}(002)$	$H_{\phi}(\gamma)$	Y_{ϕ}	d_{002}	L_c	L_a		
МП-1	63	12	25	3.81	21	30.7	6	0.45
МП-2	67	10	23	3.78	20	28.5	5	0.47
МП-3	74	9	16	3.80	18	32.1	5	0.40
МП-4	70	13	17	3.86	16	25.4	4	0.31
МП-5	64	11	25	3.83	16	—	4	0.33
МП-6	74	7	19	3.59	23	28.6	6	0.96

Примечание. Мезофазные пеки (МП) из смолы экстракции пропан-кислородных саж (МП-1); той же смолы переосажденной гексаном (МП-2); смолы экстракции бензолюно-пропановых саж (МП-3) и той же смолы, переосажденной гексаном (МП-4); той же смолы переосажденной изооктаном (МП-5); смолы экстракции бензолюно-пропановых саж с добавкой 10% фталевого ангидрида (МП-6).

Таблица 5. Изменение рентгеноструктурных характеристик пека из смолы экстракции пропан-бензолюных саж от температуры термообработки. Число слоев 5

Температура термообработки, °С	Рентгенографические фазы, %			Для Γ_{ϕ} , Å		K_r
	$\Gamma_{\phi}(002)$	$H_{\phi}(\gamma)$	Y_{ϕ}	d_{002}	L_c	
180	69	10	21	3.83	19	0.40
260	72	10	18	3.80	19	0.42
320	72	10	18	3.77	19	0.45
400	75	9	16	3.64	18	0.64

Таблица 6. Изменение рентгеноструктурных характеристик пека из смолы экстракции пропан-бензолюных саж от времени термообработки

Время термообработки, мин.	Рентгенографические фазы, %			Для Γ_{ϕ} , Å		Число слоев	K_r
	$\Gamma_{\phi}(002)$	$H_{\phi}(\gamma)$	Y_{ϕ}	d_{002}	L_c		
0	75	9	16	3.64	18	5	0.64
15	70	8	22	3.49	23	7	1.64
25	73	7	20	3.48	27	8	2.07
45	80	10	10	3.47	34	10	2.80

графитизации 0.96 и наибольшую концентрацию — 74% (табл. 4).

Как показали наши исследования, при нагреве смолы экстракции бензолюно-пропановых саж от 180 до 400°С в течение 6 ч параметр d_{002} уменьшается до 3.64 Å, величина L_c практически не изменяется. С увеличением температуры термообработки также наблюдается рост степени графитизации (табл. 5).

Известно, что мезофаза образуется при определенной температуре в виде сферолитов, активное зарождение и рост которых происходит в основном при температурах свыше 400°С. Поэтому мы проследили изменения в структуре пека из пропан-бензолюной смолы от времени при 420°С. Экспе-

римент проводили в стеклянных ампулах в среде аргона. Данные приведены в табл. 6.

Как следует из этих данных, в течение первых 15 мин резко уменьшается параметр d_{002} , но в дальнейшем этот процесс замедляется. Значение L_c возрастает, увеличивается число слоев в пакете и через 45 мин термостатирования достигает 10, что в 2 раза выше по сравнению с исходным. Из табл. 5 и 6 следует, что Γ_{ϕ} и K_r также возрастают под воздействием температурно-временного фактора.

Таким образом, с помощью рентгенографии показано, что смолы экстракции низкотемпературных саж, содержащие значительное количество ароматических углеводородов, могут использоваться в качестве исходного продукта для

получения анизотропных пеков с высоким содержанием мезофазы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Америк Ю.Б., Платэ Н.А.* Глубокая конверсия тяжелых нефтяных фракций через мезоморфные структуры // *Нефтехимия*. 1991. Т. 31. № 3. С. 355.
2. *Султанов Т.Н., Соболевский А.Л. и др.* Образование анизотропных структур при термообработке фракций пиролизных пеков // *Нефтехимия*. 1983. Т. 23. № 5. С. 700.
3. *Mansurov Z.A., Pesterev V.I. et al.* On polycyclic aromatic hydrocarbon formation in the soot flames of methane and propane // *Archivum Combustionis*. 1990. V. 10. № 1–4. P. 209.
4. *Алдашев Р.А., Васютинская А.Г., Туткабаева Т.Т. и др.* Термополиконденсация смолы экстракции низкотемпературных саж // *Нефтехимия*. 1995. Т. 35. № 1. С. 62.
5. *Brooks J.D., Taylor G.H.* The formation of graphitizing carbons from the liquid phase // *Carbon*. 1965. V. 3. P. 185.
6. *Васютинская А.Г., Мансуров З.А., Алдашев Р.А.* Investigation of the PAH products of the propane sooting flames // *Международный симпозиум "Chemistry of flame front"*: Тезисы докл. Алматы, 1997. С. 75.
7. *Королев Ю.М.* Рентгенографическое исследование аморфных углеродистых систем // *Химия твердого топлива*. 1995. № 5. С. 99.
8. *Tagiri M.* A measurement of the graphitizing-degree by the x-ray powder diffractometer // *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Efsol*. 1981. V. 76. P. 345.
9. *Химия нефти*. Л.: Химия, 1984. С. 360.