

# Высокотемпературная уголекислотная активация сажи, полученной в процессе термоллиза метана

М. С. Гальцов-Циенциала<sup>2,1</sup>, А. О. Дудолодов<sup>2</sup> и М. С. Власкин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский авиационный институт, Волоколамское шоссе, д. 4, Москва 125993, Россия

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва 125412, Россия

E-mail: matveygaltsov@gmail.com

Статья поступила в редакцию 23 октября 2025 г.

**Аннотация.** Применение технологии пиролиза в нефтяной промышленности и поиск потенциальных применений продуктов термического разложения попутного нефтяного газа может позволить перерабатывать сжигаемый газ в водород и технический углерод, снижая выбросы углекислого газа в атмосферу. Целью данной работы является получение активированного углерода на основе пиролитической сажи, полученной методом пиролиза метана в керамической трубе, и исследование его физико-химических характеристик. В качестве объекта исследования использовалась сажа, полученная в процессе пиролиза метана, которая активируется путем пропускания углекислого газа через горячую зону. При активации варьировались удельный расход сажи (масса засыпки), температура и длительность активации с целью нахождения оптимального режима работы установки для активации, что влияло на увеличение потерь по массе и пористость. Активация происходит при температуре 800–1000 °С, длительностью 90–180 мин и удельным расходом 4.67–17.87 г с использованием N<sub>2</sub> и СО<sub>2</sub>. Наибольшей площадью поверхности (712.8 м<sup>2</sup>/г) обладал образец, полученный при температуре активации 1000 °С длительностью 180 минут с СО<sub>2</sub> и массой засыпки 5.65 г. Результаты исследования могут использоваться при разработке способов получения углерода с высокой площадью поверхности, который может использоваться как высокоэффективный сорбент.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз углеводородов является перспективной технологией получения водорода и технического углерода без выбросов углекислого газа в атмосферу согласно уравнению реакции:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} \downarrow + 2\text{H}_2 \uparrow$ . Тем не менее, термическое разложение газа на технический углерод и водород может производиться не только с использованием метана, но и попутного нефтяного газа, который на сегодняшний день при добыче нефти в основном сжигается, загрязняя атмосферу и растрачивая природный ресурс [1, 2]. Внедрение данной технологии в промышленность могло бы позволить существенно повысить эффективность использования природного ресурса, без выбросов углекислого газа в атмосферу, а нахождение возможных способов использования технической сажи сможет повысить экономические показатели метода пиролиза. Одним из таких способов использования может стать активация пиролитической сажи с целью получения высокопористого материала.

Технический углерод — это высокодисперсный углеродный продукт, который производится в больших объемах путем термического крекинга нефтяного сырья или природного газа. Годовой объем производства составляет около 15 миллионов тонн [3]. Технический углерод используется для производства шин [4], пластмасс и резин, а также для армирования композиционных материалов [5]. Свое применение углеродная сажа также нашла в лакокрасочной промышленности и производстве штукатурных и строительных смесей [6]. Термическое разложение метана можно проводить путем применения плазменного пиролиза [7], разложения метана в расплавах металлов или солей [8, 9] и каталитического пиролиза [10, 11]. Метод плазменного пиролиза приводит к высокой степени конверсии метана при небольших размерах реактора, но при этом это довольно дорогой метод пиролиза. При разложении метана в расплавах

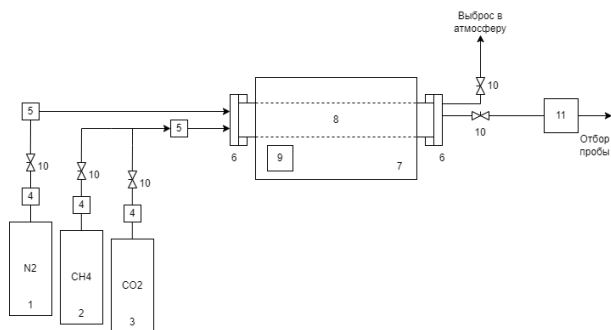
металлов или солей происходит простое отделение твердых и газообразных продуктов, но при этом основным недостатком метода является засорение рабочего пространства углеродом. Каталитический пиролиз является недорогим способом получения водорода за счет снижения энергии активации, при этом позволяющим легко отбирать углерод из области реактора для дальнейшего применения. Основным недостатком метода является нейтрализация катализатора.

В данной работе использовалась сажа, полученная методом термического разложения метана в керамической трубе в безвоздушной среде при температуре процесса 1200 °С и скорости потока 1 л/мин [12]. Одной из главных проблем термического пиролиза метана является проблема отложения твердой сажи [12, 13], которая затрудняет прохождение газа в реакционной среде, что при долгосрочном процессе может привести к отказу оборудования. Нахождение технического решения для постоянного удаления сажи из установки пиролиза является приоритетной задачей для использования данного метода на промышленном уровне для получения водорода и технического углерода.

Активация технического углерода может быть проведена двумя методами: химическим [14] и физическим [15]. Физическая активация является экологически чистым способом, поскольку не требует использования кислот, которые в последствии вымываются в окружающую среду, как при химической активации. Несмотря на длительное время активации данный метод позволяет получать сравнимые с химическим способом высокие удельные площади поверхности. Физическая активация получаемого технического углерода с использованием углекислого газа при высокой температуре позволяет получить пористые сорбенты, которые можно применять для очистки сточных вод от фармакологических препаратов.

**Таблица 1.** Зависимость изменения массы образца сажи от параметров процесса активации.

| Номер образца | Удельный расход, г. | Тип углеродной засыпки  | Температура активации, °С | Длительность активации, мин.           | Потери по массе, об. % |
|---------------|---------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------------------|------------------------|
| 1             | 17.87               | Мелкодисперсная         | 800                       | 30 N <sub>2</sub> и 60 CO <sub>2</sub> | 0.07                   |
| 2             | 16.09               | Мелкодисперсная         | 1000                      | 30 N <sub>2</sub> и 60 CO <sub>2</sub> | 7                      |
| 3             | 13.07               | Мелкодисперсная         | 1000                      | 30 N <sub>2</sub> и 60 CO <sub>2</sub> | 18.1                   |
| 4             | 4.67                | Мелкодисперсная         | 1000                      | 30 N <sub>2</sub> и 60 CO <sub>2</sub> | 42.4                   |
| 5             | 8.76                | Мелкодисперсная + спёки | 1000                      | 180 CO <sub>2</sub>                    | 7                      |
| 6             | 5.46                | Мелкодисперсная         | 1000                      | 180 CO <sub>2</sub>                    | 35.04                  |
| 7             | 5.65                | Мелкодисперсная         | 1000                      | 180 CO <sub>2</sub>                    | 51.64                  |

**Рисунок 1.** Схема экспериментальной установки пиролиза метана в корундовой трубе: 1 — баллон с азотом, 2 — баллон с метаном, 3 — баллон с углекислым газом, 4 — редукторы, 5 — ротаметры, 6 — фланцы, 7 — печь, 8 — корундовая труба, 9 — блок управления, 10 — игольчатые клапаны, 11 — фильтр.

Данная работа посвящена определению оптимальных условий физической активации технического углерода, а также оценке удельной площади поверхности и текстурных характеристик в зависимости от условий активации. Результаты данной работы могут быть использованы при нахождении возможных путей применения технического углерода, полученного пиролитическим методом.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Химические реактивы

Сырьевым продуктом являлся технический углерод [12], полученный при пиролизе метана при 1200 °С в корундовой трубе. Чистота углеродной сажи составляла 99.95%, размер частиц сажи варьировался от 157 до 896 нм. Для продувки трубы с целью удаления воздуха использовали азот марки 5.0 (объемная доля азота 99.999%). Физическая активация проводилась с использованием диоксида углерода высшего сорта в качестве активирующего реагента. Оба газа были произведены на Московском газоперерабатывающем заводе. Исследования проводились в керамической трубе 60х50х1000 мм. Содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 99%, плотность ≥ 3.85 г/см<sup>3</sup>.

### 2.2. Экспериментальная установка

Указанные эксперименты были проведены в трубчатой печи, схема которой представлена ниже:

Экспериментальная установка состоит из трубчатой печи XINYU SK2-6-17TPB4 мощностью 6 кВт. Внутри печи установлена корундовая труба внутренним диа-

метром 50 мм. Нагреватели печи изготовлены из дицилицида молибдена, длина зоны нагрева составляет 440 мм. Печь оснащена терморегулятором. Азот и углекислый газ подаются в реактор из баков через редуктор давления, расход контролируется ротаметром. За изменением давления в трубе следят с помощью манометра, установленного на входе в корундовую трубу.

В качестве уплотнений во фланцах используются газонепроницаемые резиновые прокладки. После печи газовый поток либо поступает в атмосферу, либо фильтруется и отбирается в газовой камере (пробоотборнике) для анализа химического состава.

До запуска печи сажа, отобранная после пиролиза, размельчалась в ступке и засыпалась в керамическую лодочку, которая размещалась в центральной зоне реактора. После достижения заданной температуры, подаваемый азот заменялся на углекислый газ.

### 2.3. Методика проведения экспериментов

Методика получения углеродной сажи описана в работе [12]. Сажа, отобранная после пиролиза, измельчается в ступке, взвешивается, засыпается в тигель и помещается в установку. Печь нагревают до температуры, заданной условиями эксперимента, продувая азотом. По достижению заданной температуры азотный баллон закрывают и в печь подают углекислый газ. Эксперимент проводят в течение заданного времени, выключают печь и продувают азотом. Лодочка с сажой извлекается из трубы и взвешивается на весах.

Эксперименты по активации проводились при температурах 800–1000 °С и минимально возможной скорости потока диоксида углерода.

## 3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 3.1. Метод низкотемпературной адсорбции азота БЭТ

Текстурные характеристики образцов определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К, снятым на анализаторе площади поверхности Nova 2200e (Quantachrome, Бойнтон-Бич, Флорида, США). Перед измерением изотерм образцы дегазировали при температуре 120 °С и остаточном давлении 10<sup>−3</sup> мм рт. ст. в течение 3 ч. Площадь поверхности образцов рассчитывали по уравнению БЭТ (Brunauer-Emmett-Teller) — метод описания физической адсорбции, основанный на теории полимолекулярной адсорбции [16]. Общий объем пор определяли по уравнению Дубинина-Радушкевича (метод определения пористости сорбентов) и изотерме адсорбции азота при относительном давлении 0.995.

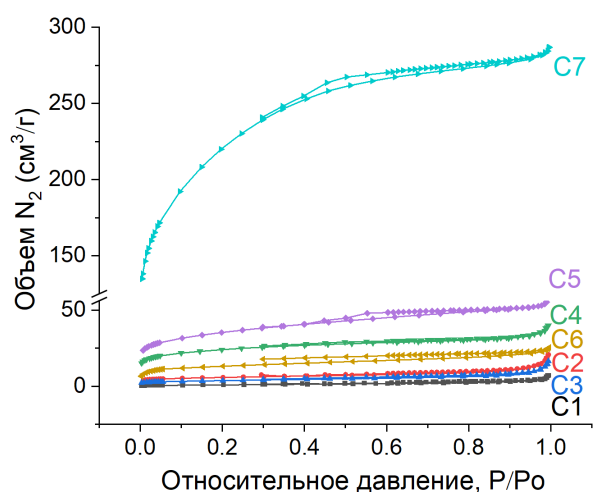


**Рисунок 2.** Изотермы низкотемпературной адсорбции азота образцами активированной пиролитический сажи (образцы C1–C7 соответствуют образцам 1–7 из таблицы 1).

Распределение пор по размеру определяли методом БДХ (Barrett-Joyner-Halenda) — метод определения размеров пор сорбента [16]) по изотерме десорбции.

### 3.2. Рамановская спектроскопия

Наличие функциональных групп на поверхности активированного угля проверено методом рамановской спектроскопии. Сняты спектры КР на установке Thermo Scientific DXR Raman Microscope, с возбуждающим излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 3 Вт.

### 3.3. Сканирующая электронная микроскопия

Микроструктура активированного углерода изучалась на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием кольцевого детектора обратно рассеянных электронов, позволяющего получать на рельефных поверхностях контраст по средним атомным номерам элементов микроструктуры. Образцы крепились с помощью электропроводящей ленты и не были покрыты проводящим покрытием, чтобы избежать возможного экранирования наноразмерных объектов. Сканирование осуществлялось вторичными электронами с ускоряющими напряжениями 2 и 3 кВ. Чтобы уменьшить неизбежную зарядку образцов электронным зондом, изображения были получены путем многократного сканирования с использованием режима “коррекции дрейфа”.

## 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Технический углерод был получен согласно нашим предыдущим исследованиям [12], посвященным определению оптимальных режимов пиролиза метана на нашей установке (1200 °C, скорость потока 1 л/мин). Физическая активация технического углерода сопровождалась изменением массы образца (далее по тексту образцы 1–7) в зависимости от параметров процесса активации (таблица 1).

Образцы с наименьшим удельным расходом (массой засыпки) потеряли наибольшую долю массы (42.4%, 51.64% и 35.04%). Наименьшая потеря наблюдалась

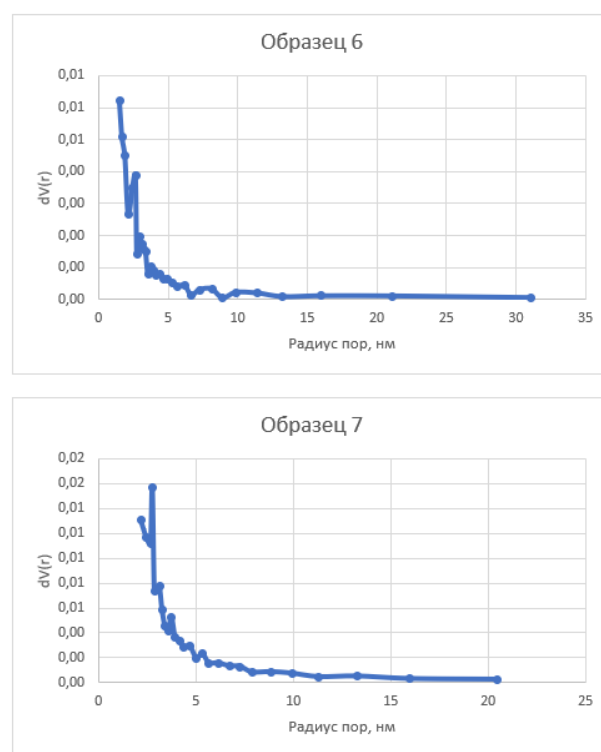


**Рисунок 3.** Распределение пор по размерам для наилучших образцов 6 и 7 (нумерация взята из таблицы 1).

у сажи, активированной при температуре 800 °C и с большим удельным расходом. Исключение составил образец 5, который хоть и имел низкий удельный расход, но его потери по массе сравнимы с образцом 2, масса которого больше в 2 раза. Это связано с тем, что образец 5 имел в своем составе большое количество углеродной пленки (спекшейся во время пиролиза сажи), которая имеет более плотную и жесткую структуру, в отличие от порошкообразного углерода.

Из рисунка 2 видно, что сорбенты микропористые, а наличие гистерезисов указывает на явление капиллярной адсорбции в мезопорах. При этом адсорбция происходит на монослое.

На рисунке 3 представлено распределение пор по размерам. Из рисунка 3 видно, что в образцах преобладают микропоры, и данные образцы являются хорошими сорбентами для веществ, имеющих маленький размер частиц, как, например, парацетамол, размер частиц которого составляет 0.22 нм.

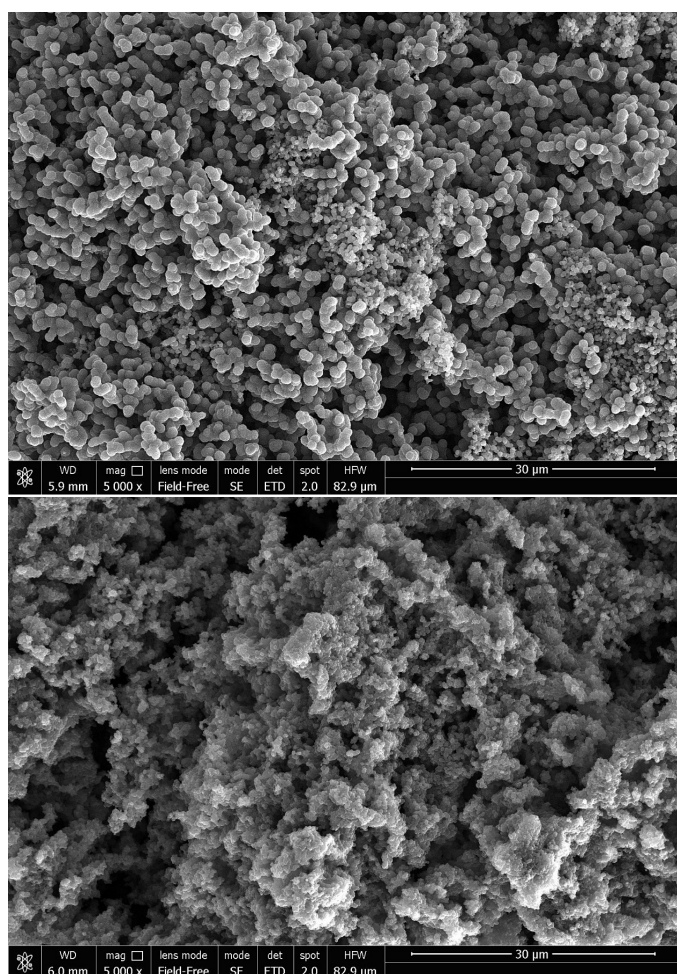
В таблице 2 представлена поверхностная характеристика и сорбционная емкость каждого образца активированного углерода.

БЭТ-анализ показал, что образец 7, активированный диоксидом углерода в течение трех часов при 1000 °C с массой засыпки 5.65 имеет наибольшую удельную площадь поверхности, а также общий объем пор. Наилучшие образцы 6 и 7 имеют средний радиус пор 1.5 и 1.7 нм, соответственно в этих материалах преобладают микропоры.

На рисунке 4 показаны SEM-изображения образцов активированного углерода. Из рисунка 4 видно как выглядит поверхность образцов с наименьшей и наибольшей площадью поверхности. Образец с большей

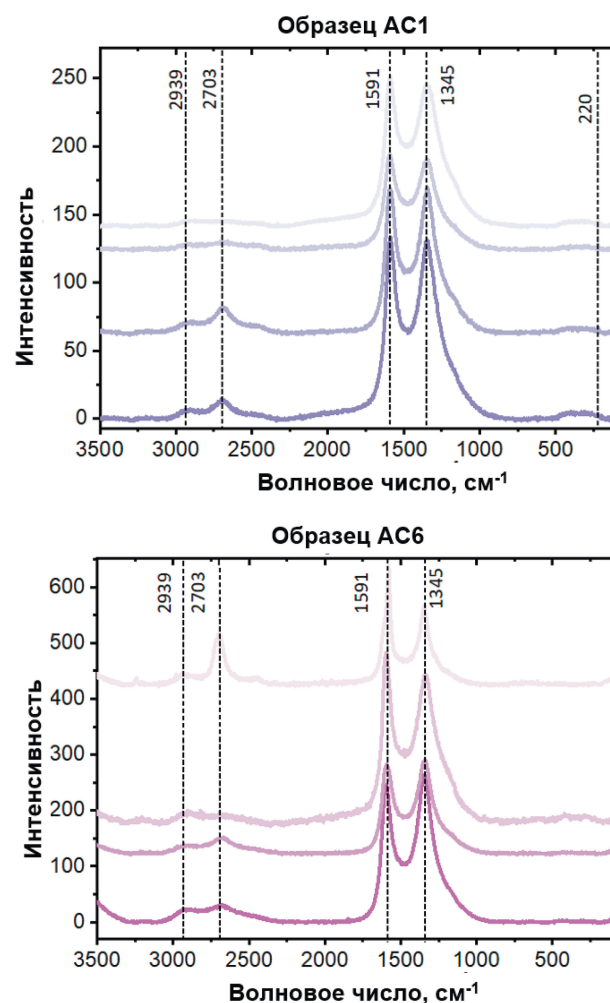
**Таблица 2.** Зависимость изменения массы образца сажи от параметров процесса активации.

| Номер образца | Площадь поверхности материала м <sup>2</sup> /г. | Объем микропор, м <sup>3</sup> /г. | Средний радиус пор, нм | Общий объем пор, м <sup>3</sup> /г. |
|---------------|--------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| 1             | 3.6                                              | 0.001                              | 2.7                    | 0.01                                |
| 2             | 18.5                                             | 0.008                              | 1.7                    | 0.03                                |
| 3             | 12.4                                             | 0.005                              | 1.7                    | 0.03                                |
| 4             | 75.2                                             | 0.034                              | 1.7                    | 0.06                                |
| 5             | 113.1                                            | 0.050                              | 1.7                    | 0.09                                |
| 6             | 41.5                                             | 0.021                              | 1.5                    | 0.04                                |
| 7             | 712.8                                            | 0.296                              | 1.7                    | 0.44                                |

**Рисунок 4.** SEM-изображения образцов активированного углерода с наименьшей площадью поверхности (образец 1) и наибольшей (образец 7), соответственно.

удельной площадью имеет гораздо более шероховатую и неоднородную поверхность. Также по сравнению с первым образцом второй имеет более различные и объемные поры. С целью исследования наличия функциональных групп на поверхности сорбента была проведена Рамановская спектроскопия. На рисунке 5 показаны спектры комбинационного рассеивания образцов для сопоставления со спектрами обычного активированного углерода и определения наличия функциональных групп на поверхности материала.

Для образцов 1 и 6 сняты спектры КР (рисунок 5) на установке Thermo Scientific DXR Raman Microscope,

**Рисунок 5.** Спектры комбинационного рассеяния образцов 1 и 6 (нумерация взята из таблицы 1).

с возбуждающим излучением с длиной волны 532 нм и мощностью 3 Вт. Каждый образец снят в четырех точках. Для всех образцов характерно наличие пиков на 1345, 1591, 2703 и 2939 см<sup>-1</sup>. Эти пики соответствуют так называемым G-, D- и 2D-диапазонам. Наличие пика в диапазоне D (1345 см<sup>-1</sup>) говорит о наличии колебаний кольца sp<sup>2</sup> связанного углерода. Если участок D значителен — в материале присутствуют дефекты, (графит, углеродные нанотрубки, дефекты). G-диапазон (1591 см<sup>-1</sup>) является основной модой в графене и графите. Он соответствует колебанию в плоскости графита. 2D — обертоном участка D, однако его интенсивность

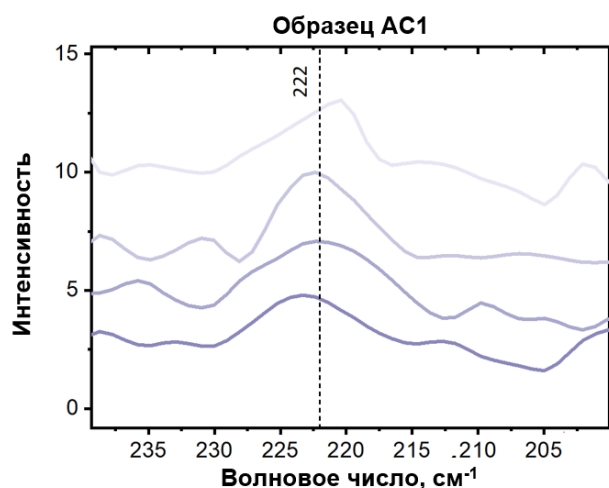


**Рисунок 6.** Спектры КР для образца 1 в диапазоне 236–205  $\text{см}^{-1}$ .

в основном зависит от количества атомных слоев в области съемки в образце. Регулярный малоинтенсивный пик на  $222 \text{ см}^{-1}$  присутствует в образце 1 (рисунок 6). Его наличие указывает на существование примеси. Определить природу этой примеси по одному малоинтенсивному пику затруднительно.

Данный малоинтенсивный пик может свидетельствовать о наличии неиспарившихся в процессе карбонизации органических примесей. Образец 1, в котором наблюдается данный пик, в отличие от образца 6, был активирован при температуре  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  и длительности активации в два раза меньше.

## 5. ВЫВОДЫ

В данной работе исследован процесс активации технического углерода на основе пиролизической сажи. Определены оптимальные режимы активации пиролизической сажи:  $\text{CO}_2$ ,  $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 180 мин., масса загрузки сырья в реактор — 5.4–5.6 г при размерах установки (внутренний диаметр 50 мм, длина зоны нагрева — 440 мм, внутренний диаметр трубопровода — 14 мм). Площадь удельной поверхности, размеры и объемы пор образцов активированного углерода зависят от условий активации пиролизической сажи. Образцы активированного угля, полученные в оптимальных условиях

активации, обладают развитой удельной поверхностью (до  $712 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор —  $0.29 \text{ м}^3/\text{г}$ ) и микропористой структурой (средний радиус пор 1.7 нм).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00269-25-00).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorobev A and Shchesnyak E 2019 *Associated Petroleum Gas Flaring: The Problem and Possible Solution* (Belgorod: Belgorod State Technological University named after V. G. Shukhov) chapter 1 pp 227–230
2. Solov'yanov A 2012 *Russian Journal of General Chemistry* **81** 2531–2541
3. ChemAnalyst 2024 Chemanalyst. carbon black market analysis: decode the future of carbon black; URL <https://www.chemanalyst.com/industry-report/carbon-black-market-440>
4. Mariya Mathew C D 2023 *Carbohydrate Polymers* **310** 120700
5. Yunhuan L, Tang H, Wang X and Zhai Z 2021 *Polymer Composites* **42** 6417–6429
6. Kareiva A, Beganskienė A, Senvaitiene J, Ramanaviciene A, Vaitkus R, Barkauskas J and Ramanavicius A 2019 *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **580** 123718
7. Fulcheri L, Rohani V, Wyse E, Hardman N and Dames E 2022 *International Journal of Hydrogen Energy* **48** 2920–2928
8. Parkinson B, Patzschke C, Nikolis D, Raman S and Hellgardt K 2020 *Chemical Engineering Journal* **417** 127407
9. Sheil A, Konarova M, McConnachie M and Smart S 2024 *Applied Energy* **364** 123137
10. Muto T, Asahara M, Miyasaka T, Asato K, Uehara T and Koshi M 2023 *Chemical Engineering Science* **274** 117931
11. McConnachie M, Konarova M and Smart S 2023 *International Journal of Hydrogen Energy* **48** 25660–25682
12. Galtsov-Tsientsiala M, Dudoladov A, Grigorenko A and Vlaskin M 2023 *Applied Sciences* **13** 10817
13. Carretta F, Pelucchi S, Galli F and Mocellin P 2024 *Chemical Engineering Journal* **485** 149844
14. Marsh H and Rodríguez-Reinoso F 2006 *Activation Processes* (Elsevier Science) chapter 6 pp 322–365
15. Yi H, Nakabayashi K, Yoon S H and Miyawaki J 2021 *Carbon* **183** 735–742
16. M Jaroniec M Kruk A S 1998 *Studies in Surface Science and Catalysis* **117** 325–332