УДК 665.777.4

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОБРАБОТОК НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТА «УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ–НЕФТЯНОЙ КОКС»

© 2021 г. В. В. Чесноков^{1,*}, А. С. Чичкань^{1,**}, В. Н. Пармон¹

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия *E-mail: chesn@catalysis.nsk.su **E-mail: AlexCsh@yandex.ru

> Поступила в редакцию 14 июля 2021 г. После доработки 13 сентября 2021 г. Принята к публикации 18 октября 2021 г.

Проведено коксование гудрона и смеси «углеродные нанотрубки–гудрон» (УНТ–гудрон) в автоклаве при температурах 400–550°С. С помощью методов рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и измерения удельного электрического сопротивления (УЭС) исследованы свойства полученного нефтяного кокса и композита «УНТ–нефтяной кокс» в том числе после прокаливания в инертной среде при температурах 1000–1100°С. Установлено, что при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» нефтяной кокс оказывается армированным УНТ. Окристаллизованность композита «УНТ–нефтяной кокс» незначительно увеличена по сравнению с нефтяным коксом. Показано, что по сравнению с УЭС нефтяного кокса для композита «2.5% УНТ–нефтяной кокс» наблюдается его уменьшение более, чем на порядок. После высокотемпературных (1000–1100°С) прокалок различие в УЭС между нефтяным коксом и композитом «2.5% УНТ–нефтяной кокс» резко снижается. Нивелирование этого различия объясняется уменьшением УЭС непосредственно нефтяного кокса, которое приближается к УЭС углеродных нанотрубок. Установлено, что после высокотемпературных прокалок происходит также уменьшение содержание серы в композите «УНТ–нефтяной кокс», которое превышает аналогичное снижение для нефтяного кокса.

Ключевые слова: нефтяной кокс, углеродные нанотрубки, коксование, электрическое сопротивление, сера

DOI: 10.31857/S0028242121060046

Сырьем для коксования обычно служат тяжелые остатки вакуумной дистилляции нефти (гудрон, газойль) и остатки вторичной переработки: каталитического крекинга (тяжелый газойль), производства масел (деасфальтизат), тяжелых смол пиролиза производства олефинов. Тяжелые нефтяные остатки представляют собой системы, состоящие из наборов так называемых сложных структурных единиц (ССЕ), элементами которых являются надмолекулярные структуры и окружаюшие их области – сольватокомплексы. Последние представляют собой соединения с более низкой молекулярной массой (полициклические ароматические углеводороды, парафины), менее склонные к межмолекулярным взаимодействиям. Тяжелые остатки содержат, кроме углерода и водорода, еще

и гетероатомы: серу, кислород, азот и в меньших количествах металлы – ванадий, никель, кобальт, железо и др. [1].

Гудрон – тяжелое нефтяное остаточное сырье, отличающееся повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, серы, тяжелых металлов. Наиболее экономичным процессом его переработки является коксование; этот процесс характеризуется получением не только нефтяного кокса, но и дистиллятных фракций [2].

Нефтяной кокс используют для получения анодной массы в производстве алюминия, в сталеплавильной промышленности. Сырой кокс малопригоден в производстве анодов вследствие высокого содержания летучих веществ, незначительной электропроводности (высокого удельного сопротивления), низкой плотности и механической прочности [3]. Для подготовки нефтяного кокса к использованию в производстве электродов его необходимо прокалить при температурах 1100-1300°С [4], в результате чего удаляется влага, летучие вещества, происходит усадка и уплотнение структуры, формируется кристаллическая решетка, значительно повышается тепло- и электропроводность. Коксы прокаливают во вращающихся трубчатых печах. Бурное выделение газов вызывает разрывы и раздвижку плоскостей, что сопровождается временным разупорядочиванием структуры вблизи 700°С. Наибольшее уменьшение объема соответствует максимуму выделения летучих веществ [5]. При температурах выше 800°С усиливается разложение углеводородов на водород и пиролитический углерод. Последний имеет способность откладываться в порах кокса, что способствует его уплотнению. При нагревании кокса до 1250±50°С количество остаточного водорода снижается до < 0.1%. Двухмерные структуры графита с потерей боковых связей становятся более подвижными и начинают упорядочиваться в трехмерные кристаллиты [6, 7].

Уменьшение УЭС при термообработке – общее свойство всех углеродных материалов. УЭС антрацитов, нефтяного кокса и древесного угля, прокаленных при 1200–1250°С, имеют близкие значения [5]. Начальное УЭС кокса формируется при 600°С в результате выделения летучих веществ и удаления периферийных атомов водорода. После прокалки кокса при температуре 800°С значение УЭС резко падает до 10⁻³ Ом м [8].

При прокаливании кокса происходит также частичное удаление из его состава серы. В нефтяных коксах сера связана в виде различных соединений, отличающихся по своей термической устойчивости. Наиболее трудно происходит удаление термически стойких соединений с тиофеновой связью [9].

В работе [10] получены интересные результаты по упрочнению углеродных волокон, полученных из изотропного нефтяного пека, с помощью добавки в них однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Добавка 5 мас. % ОУНТ к углеродному волокну позволила повысить прочность, модуль упругости и электропроводность на 90, 150 и 340% соответственно. Поэтому для улучшения свойств

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

нефтяного кокса интересно было его модифицировать УНТ, которые обладают уникальными механическими свойствами, сочетая высокую прочность с высокой упругостью. В частности, известно [11], что УНТ обладают высокой электропроводностью и способны выдерживать высокие плотности тока без разрушения из-за тепловыделения и электромиграции атомов. Кроме того, нанотрубки могут выступать в качестве зародышей роста новой фазы нефтяного кокса из гудрона [12, 13].

Цель настоящей работы – исследование влияния высокотемпературной прокалки на свойства композита «УНТ-нефтяной кокс».

С практической точки зрения в перспективе целью нашей работы является получение игольчатого кокса. Так как сырьем для коксования является гудрон, получающийся нефтяной кокс (полупродукт игольчатого кокса) требует всесторонней характеристики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве модифицирующей добавки использовали УНТ, синтезированные разложением пропан-бутановой смеси на катализаторе Fe–Co–Mo/Al₂O₃ при 700°C [14, 15]. Внешний диаметр трубок находился в пределах 7–26 нм, предпочтительно 8–12 нм. Длина УНТ достигала 10 мкм.

Процесс коксования проводили в автоклаве при температурах 400–550°С и давлении 0.5–1.0 МПа. Описание автоклава было представлено ранее в работе [11]. Избыточное давление регулировали краном-сбросом. В корзинку для образца загружали навеску гудрона массой около 16 г как без УНТ, так и с УНТ (0.4 г). Внутренний объем автоклава 300 мл. Автоклав помещали в печь и нагревали до требуемой температуры реакции и выдерживали в течение 2–3 ч.

В экспериментах использовали гудрон Омского НПЗ. Элементный и фракционный составы использованного гудрона представлены в работе [16]. Содержание серы составляло 1.5 мас. %.

В ходе реакции и после нее в продуктах реакции определяли содержание серы и серосодержащих компонентов. Анализ компонентов газовой фазы проводилит на хроматографе Кристалл-2000М («Хроматек», Россия). Для анализа H₂S, COS, SO₂, H₂, O₂, CO₂ и CH₄ применяли пламенно-фо-

ЧЕСНОКОВ и др.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки УНТ (а) и фрагмента углеродной наноразмерной трубки (б) при высоком разрешении.

тометрический детектор (ПФД). Компоненты газовой смеси разделяли на насадочной колонке (уголь СКТ, 2 мм \times 1.5 м) при концентрациях 0.5– 5 мас. % и на насадочной колонке, заполненной твердым носителем (Hayesep Q + 0.9% PTMSP, 2 мм \times 3 м) при концентрациях менее 0.5 мас. %.

Определение элементного состава жидкой и твердой фазы проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform'X. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовали рентгеновскую трубку с анодом из родия (Rh). Процентное (в мас. %) содержание элементов оценивали с помощью программы для бесстандартного анализа UniQuant. Порошкообразной образец предварительно измельчали до гомогенного мелкодисперсного состояния в агатовой ступке. При анализе как порошкообразного, так и жидкого (вязкого) образца навеску помещали в кассету для анализа жидкостей и порошков, закрытую полипропиленовой пленкой «spectrolenesix» толщиной 6 мкм, прозрачной для рентгеновского излучения.

Фазовый состав образцов исследовали рентгенографическим методом. Дифракционные данные были получены на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием излучения CuK_{α} с длиной волны 1.54184 Å сканированием по точкам. Фазовый анализ проводили с использованием баз дифракционных (PC-PDF) и структурных (ICSD) данных. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (OKP) проводили, используя интегральную ширину пиков по формуле Селякова–Шеррера.

Гудрон является вязким веществом, и перемешивание его с УНТ является сложной задачей. Поэтому авторы предварительно нагревали гудрон до температуры 70–90°С. После чего он переходил в жидкое маловязкое состояние. УНТ перед добавлением в гудрон диспергировали в аналитической мельнице IKA A11 basic.

Синтезированный кокс представлял собой монолитную массу с крупными порами. Образцы кокса для измерения УЭС предварительно измельчали и запрессовывали в кварцевую трубку с внутренним диаметром 1.2 мм. Сами измерения УЭС кокса проводили 4-х точечным способом с использованием прибора Keysight b2902a в области линейной зависимости тока через образец от приложенного напряжения. Для всех образцов ток через образец составлял 1 мА.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0.14 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе использовали многостенные углеродные нанотрубки (УНТ). Морфологию УНТ исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Электронно-микроскопические снимки УНТ, использовавшихся в настоящей работе, представлены на рис. 1а, б.

Содержание углеродных нанотрубок в материале около 97%. Их насыпная плотность составляет 0.08–0.1 г/см³.

Проведено коксование гудрона при температурах 400–550°С в отсутствие и с добавкой УНТ. В табл. 1 представлены данные по влиянию добавки Таблица 1. Влияние добавки УНТ на выход кокса, образующегося при коксовании гудрона при температурах 400–550°С

Сырье	Температура коксования, °С			
	400	450	500	550
	Выход кокса, мас. %			
Гудрон	30	28	26	25
2.5% УНТ-гудрон	29 ^a	27 ^a	25 ^a	24 ^a

^а Выход «чистого» кокса без учета содержания УНТ в композите «УНТ-кокс».

УНТ на выход кокса, образующегося при коксовании гудрона при этих температурах. Видно, что добавка УНТ к гудрону приводит к незначительному уменьшению выхода кокса.

Основные газообразные углеводородные продукты процесса термолиза гудрона – метан, этан и пропан. Анализ газообразных продуктов коксования гудрона при температурах 400–550°С показывает, что в продуктах содержится значительное (1.5–2.0 мас. %) количество серосодержащих газов – H_2S и COS.

В табл. 2 представлены зависимости содержания серы в нефтяном коксе и композите «УНТ– нефтяной кокс» от температуры коксования и наличия добавки УНТ при температурах 400–550°С в течение 3 ч. Сами УНТ серы не содержат.

Из табл. 2 видно, что увеличение температуры коксования приводит к уменьшению концентрации серы, как в нефтяном коксе, так и в композите «УНТ–нефтяной кокс». Анализ влияния добавки УНТ к гудрону на последующее содержание серы в твердых продуктах показал, что при температуре 400°С композит «УНТ–нефтяной кокс», полученный из смеси «2.5% УНТ–гудрон», содержит немного меньше серы, чем кокс, полученный из чистого гудрона. Очевидно, при этой температуре УНТ вносят незначительный вклад в сероочистку нефтяного кокса. Повышение температуры коксования от 400 до 550°С приводит к увеличению этой разницы.

Проведенные рентгеноструктурные исследования показали, что получающийся при коксовании гудрона нефтяной кокс неоднороден. Так, на диф-

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

Таблица 2. Зависимости содержания серы в нефтяном коксе и композите «УНТ–нефтяной кокс» от температуры коксования и наличия добавки УНТ. В опытах давление в автоклаве поддерживалось 1 МПа

	Температура коксования, °С					
Образец	400	450	500	550		
	Концентрация серы, мас. %					
Нефтяной кокс (из гудрона)	1.30	1.28	1.24	1.18		
Композит 2.5% УНТ-кокса	1.28	1.20	1.14	1.06		

^а Данные представлены из расчета, что вся сера композита содержится в нефтяном коксе.

рактограмме образцов нефтяного кокса видно, что пик 002 фазы графита (при 26°) асимметричен, он имеет плечо в области меньших углов, обозначающее принадлежность к менее графитизированной углеродной фазе (рис. 2).

Графитизированная часть нефтяного кокса содержит кристаллиты, имеющие близкие размеры и представляющие собой пакеты из параллельных слоев полиареновых сеток (плоскостей). Все образцы содержат турбостратный графит. После коксования гудрона при температуре 550°С размеры кристаллитов составляют, в нм: длина плоскостей $L_a = 2.7$, толщина пакетов $L_c = 1.6$, межплоскостное расстояние 0.3439 нм. Кристаллиты графита сое-



Рис. 2. Дифрактограммы образцов нефтяного кокса, полученных при коксовании гудрона при различных температурах: *1* – 400°C, *2* – 450°C, *3* – 500°C, *4* – 550°C; С – фазы графита.



Рис. 3. Дифрактограммы исходного нефтяного кокса, полученного при коксовании гудрона при 550°С (1), и нефтяного кокса после прокалки при 1000°С (2); С – фазы графита.

динены между собой, вероятно, алкилированными полициклическими ароматическими углеводородами с более низкой молекулярной массой и кристалличностью.

Зависимость свойств нефтяного кокса от температуры прокалки

Исследовано изменение структуры и свойств нефтяного кокса после прокалки его при 1000°С в инертной среде в течение 2 ч. Масса нефтяного кокса при прокалке уменьшается примерно на 4–5 мас. %. Согласно литературным данным, указанным во введении, удаляются также летучие вещества и частично гетероатомы (сера и азот); происходит карбонизация аморфной компоненты нефтяного кокса. После прокалки в инертной среде при температуре 1000°С форма дифракционного пика 002 становится более узкой и симметричной (рис. 3).

Дальнейший анализ дифрактограмм, представленных на рис. 3, показал, что за счет образования дополнительного менее окристаллизованного кокса межплоскостное расстояние d_{002} не уменьшается, а увеличивается с 0.3439 до 0.3469 нм.

Далее было изучено изменение в структуре нефтяного кокса и композита «УНТ–нефтяной кокс» после высокотемпературных прокалок (табл. 3). Предварительно были проведены рентгеноструктурные исследования УНТ.

Из табл. 3 видно, что размеры полиареновых сеток нефтяного кокса в направлении L_a существенно выросли (с 2.7 до 4.0 нм), в отличие от толщины пакетов полиареновых слоев L_c (с 1.6 до 1.7 нм). Таким образом, при температуре 1000°С происходит двухмерное упорядочение структуры графита. При повышении температуры прокалки от 1000 до 1100°С тонкие протяженные ламели (пластинки) начинают упаковываться в пачки. Толщина пакетов значительно увеличивается – с 1.7–1.8 нм до 3.2–3.3 нм.

Введение УНТ в состав гудрона оказывает влияние на свойства получающегося нефтяного кокса. В случае нефтяного кокса, полученного из смеси «2.5% УНТ–гудрон», размеры полиареновых сеток в направлении L_a заметно превышают размеры полиареновых сеток для кокса, полученного из гудрона. Вероятно, нефтяной кокс покрывает поверх-

Таблица 3. Рентгеноструктурные параметры образцов нефтяного кокса, углеродных нанотрубок и композита «УНТнефтяной кокс»

	Нефтяной кокс				УНТ-нефтяной кокс		
Параметр	$T_{\rm коксования}$, °С	Т _{прокалки}	и, °С	УНТ	$T_{\rm коксования}$, °С	Т _{прокал}	_{пки} , °С
	550	1000	1100		550	1000	1100
Межплоскостное расстояние (d_{002}) , нм	0.3439	0.3469	0.3460	0.3399	0.3450	0.3460	0.3458
Толщина пакетов полиареновых слоев (<i>L</i> _c), нм	1.6	1.7	3.2	4.0	1.7	1.8	3.3
Продольный размер структурных элементов (<i>L</i> _a),	2.7	4.0	4.1	9.5	3.0	4.4	4.9
HM							

ность УНТ, что способствует упорядочению полиареновых сеток в направлении $L_{\rm a}$.

Электронно-микроскопические исследования показали, что нефтяной кокс, полученный при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» при температуре 550°С, оказывается армированным УНТ (рис. 4).

Исследование удельного электрического сопротивления получаемого кокса

УЭС нефтяного кокса, полученного коксованием гудрона или смеси «УНТ–гудрон» при температуре 550°С, представлено в табл. 4.

Из таблицы видно, что модификация нефтяного кокса углеродными нанотрубками приводит к уменьшению УЭС композита «УНТ–нефтяной кокс». Добавка 2.5% УНТ к гудрону при коксовании снижает УЭС получающегося нефтяного кокса примерно в 14 раз. То есть, добавка УНТ способна значительно уменьшить УЭС сырого нефтяного кокса. Такое снижение объясняется существенной разницей в электропроводности УНТ и сырого нефтяного кокса. На основании полученных данных также можно сделать вывод, что УНТ хорошо диспергированы в нефтяном коксе и образуют единую сетку, которая проводит ток.

УЭС нефтяного кокса, полученного коксованием гудрона, после прокалки в инертной среде при температуре 1000°С уменьшилось примерно в 700 раз до 0.7×10^{-3} Ом·м. Дальнейшее повышение темпеатуры прокалки от 1000 до 1100°С приводит к дополнительному незначительному уменьшению УЭС кокса до 0.4×10^{-3} Ом·м.

После высокотемпературных (1000–1100°С) прокалок различие в УЭС между коксом, полученным из гудрона, и коксом, полученным из смеси «2.5% УНТ–гудрон», резко снижается. Нивелирование этого различия объясняется уменьшением



Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок композита «УНТ–нефтяной кокс», полученного при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» при температуре 550°С.

УЭС непосредственно нефтяного кокса, которое приближается к УЭС углеродных нанотрубок.

Уменьшение УЭС непосредственно нефтяного кокса объясняется формированием кристаллической структуры. Известно [6], что в исходном состоянии сырые коксы имеют структуру пространственного полимера, состоящего из упорядоченных в двумерной плоскости конденсированных ароматических колец. Кольца связаны в полимере боковыми углеродными цепочками, составляющими неупорядоченную часть. Избыток свободной энергии обуславливает самопроизвольный переход нефтяных коксов в более устойчивое состояние двумерной и трехмерной упорядоченности. Прокаливание ускоряет процессы упорядочивания. Продукты деструкции боковых цепей отводятся в виде летучих веществ. При температурах выше 1000°С двумерные плоскости самоупорядочиваются в пач-

Таблица 4. Влияние добавки УНТ к гудрону на удельное электрическое сопротивление получающегося нефтяного кокса

	УЭС, Ом м				
Образец	$T_{\rm коксования},$ °С	<i>Т</i> _{прокалки} , °С			
	550	1000	1100		
Нефтяной кокс	0.50	$0.7 imes 10^{-3}$	0.4×10^{-3}		
Композит «2.5% УНТ-нефтяной кокс»	0.035	0.6×10^{-3}	$0.4 imes 10^{-3}$		

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021



Рис. 5. Зависимость содержания серы в нефтяном коксе (1) и композите «УНТ–нефтяной кокс» (2) от температуры прокалки.

ки параллельных слоев и образуют микрокристаллиты [7]. Наблюдается плавное уменьшение УЭС нефтяного кокса.

Влияние добавки УНТ на содержание серы в нефтяном коксе

Жесткие требования к содержанию серы в нефтяном коксе связаны с требованиями экологической безопасности. Кроме того, в технологии получения алюминия сера способствует коррозии токоподводящего оборудования, что сказывается на чистоте получаемого металла. Поэтому нами было проведено исследование по влиянию УНТ на содержание серы в нефтяном коксе после прокалки образцов при температурах 1000–1100°С (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что увеличение температуры прокалки приводит к дальнейшему удалению серы. Следует также отметить, что после высокотемпературных (1000–1100°С) прокалок уменьшение содержания серы в композите «УНТ–нефтяной кокс» превышает уменьшение ее в нефтяном коксе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы кокса, полученные при коксовании гудрона, содержат турбостратный графит. Графитизированная часть нефтяного кокса содержит кристаллиты, имеющие близкие размеры и представляющие собой пакеты из параллельных слоев полиареновых сеток (плоскостей). После коксования гудрона при температуре 550°С размеры кристаллитов (в нм): длина плоскостей $L_a = 2.7$, толщина пакетов *L*_c = 1.6. Электронно-микроскопическое изучение композита «УНТ-нефтяной кокс» показало, что при коксовании смеси «2.5% УНТ-гудрон» полученный нефтяной кокс оказывается армированным углеродными нанотрубками. Окристаллизованность композита «УНТ-нефтяной кокс» незначительно увеличивается по сравнению с нефтяным коксом. Однако наблюдается больше, чем на порядок уменьшение УЭС композита «УНТ-нефтяной кокс» по сравнению с нефтяным коксом. После высокотемпературных прокалок происходит дальнейшее уменьшение УЭС композита «УНТнефтяной кокс». Это уменьшение связано с формированием кристаллической структуры нефтяного кокса: до температуры 1000°С происходит в основном рост размеров двумерных плоскостей; при температурах выше 1000°С двумерные плоскости самоупорядочиваются в пачки параллельных слоев, размеры которых начинают увеличиваться. После высокотемпературных (1000-1150°С) прокалок уменьшается содержание серы в композите «УНТнефтяной кокс», которое превышает уменьшение для нефтяного кокса.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чесноков В.В., д.х.н, с.н.с., вед. науч. сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5837-2278

Чичкань А.С., к.т.н., науч. сотрудник, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2112-0776

Пармон В.Н., академик, профессор, науч. руководитель ИК СО РАН, ORCID: https://orcid. org/0000-0002-8877-7388

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – проект № 17-73-30032.

КОНФЛИКТОВ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 6 2021

СПИСОК ЛИТЕРАТРЫ

- Halim H.P., Im J.S., Lee C.W. Preparation of needle coke from petroleum by-products // Carbon Letters. 2013. V. 14. № 3. P. 152–161. https://doi.org/10.5714/CL.2013.14.3.152
- Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. М.: КолосС, 2007. 334 с.
- Литвинов Е.В. Слицан В.В. Использование непрокаленного нефтяного кокса в производстве анодной массы // Труды ВАМИ. 1992. С. 5–13.
- 4. Лаврова А.С., Васильев В.В., Страхов В.М. Сравнительный анализ продуктов коксования гудрона западно-сибирской нефти и тяжелого газойля каталитического крекинга // Кокс и химия. 2019. № 4. С. 42–47 [Lavrova A.S., Vasilyev V.V., Strakhov V.M. Comparison of the coking products from heavy petroleum tars and heavy catalytic-cracking gas-oil // Coke and Chemistry. 2019. V. 62. № 4. Р. 164–168].
- Левашова А.И., Кравцов А.В. Химическая технология углеродных материалов. Учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 112 с.
- Твердохлебов В.П., Храменко С.А., Бурюкин Ф.А., Павлов И.В., Прошкин С.Е. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // Журнал СФУ. Химия. 2010. Т. 3. № 4. С. 369–386.
- Gomez L., Rao M.N. Determination of length of crystallites in the petroleum coke (L_c) through the technigue of X-ray diffraction // Light Metals. 1998. P. 759–762.
- 8. *Шулепов С.В.* Физика углеродных материалов. М.: Металлургия, 1990. 333 с.
- Варфоламеев Д.Ф., Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Мухаметзянова Р.М. О природе серы в нефтяных коксах // Химия твердого топлива. 1984. № 4. С. 128–132.
- Andrews R., Jacques D., Rao A.M., Rantell T., Derbyshire F., Chen Y., Chen J., Haddon R.C. Nanotube composite carbon fibers // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. № 9. P. 1329–1331. https://doi.org/10.1063/1.124683

- 11. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2006. 293 с.
- Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А. Влияние добавки углеродных нанотрубок на коксование антрацена // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 178–183. https://doi.org/10.1134/S0028242119020059 [Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Paukshtis E.A. Effect of carbon nanotube admixture on anthracene coking // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 2. Р. 186–191. https:// doi.org/10.1134/S0965544119020051]
- 13. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Пармон В.Н. Влияние катализаторов "кобальт-углеродные нанотрубки" на процесс коксования антрацена // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 4. С. 451–454. https://doi. org/10.31857/S0869-56524844451-454 [Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Parmon V.N. Effect of "cobalt–carbon nanotubes" catalysts on anthracene coking // Doklady Physical Chemistry. 2019. V. 484. № 2. Р. 32–35. https:// doi.org/10.1134/S0012501619020015]
- Чесноков В.В., Зайковский В.И., Чичкань А.С., Буянов Р.А. Закономерности роста углеродных нанотрубок из бутадиена на катализаторе Fe-Mo-Al₂O₃ // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 310-316 [*Chesnokov V.V., Zaikovskii V.I., Chichkan A.S., Buyanov R.A.* Growth of Carbon Nanotubes from Butadiene on a Fe-Mo-Al₂O₃ Catalyst // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 2. Р. 293-298. https://doi.org/10.1134/ S0023158410020199]
- 15. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чичкань А.С. Разработка катализатора и технологических основ приготовления наноразмерных углеродных трубок // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 803–808 [Chesnokov V.V., Buyanov R.A., Chichkan A.S. Catalyst and Technology for Production of Carbon Nanotubes // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. № 5. Р. 776–781. https://doi. org/10.1134/S0023158410050216]
- 16. *Chesnokov V.V., Dik P.P., Chichkan A.S.* Formic acid as a hydrogen donor for catalytic transformations of tar // Energies. 2020. V. 13. № 17. P. 4515–4527. https://doi. org/10.3390/en13174515