

УДК 665.777.4

**ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОКАЛЕННОГО НЕФТЯНОГО КОКСА,
ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ДИСТИЛЛЯТНОГО И ОСТАТОЧНОГО СЫРЬЯ****Д.С. ЮХНО**ORCID <https://orcid.org/0000-0003-2610-9832>,

канд. техн. наук, доц. А.А. ЕРМАК

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-4398-1796>,**Е.В. СЮБАРЕВА**ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0137-9492>*(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*

Исследованы свойства прокаленного нефтяного кокса, полученного из дистиллятного и остаточного сырья. Установлено, что благодаря особенностям химического состава сырья процесса коксования наблюдается существенное отличие свойств и структуры полученного кокса. Проанализированы характеристики образцов кокса при адсорбции ими азота и паров воды. Найдены закономерности изменения потенциальной энергии адсорбции паров воды к адсорбции азота. Показано, что с увеличением содержания водорода в структуре прокаленного кокса или уменьшением отношения углерода к водороду энергия адсорбции паров воды к поверхности кокса увеличивается. Рассмотрено распределение микро- и мезопор в образцах прокаленного кокса. Выявлено, что использование в качестве адсорбтива паров воды позволяет изучить распределение микропор в нефтяном коксе в диапазоне от 0,24 до 0,8 нм. Определено наличие взаимосвязи сырья процесса коксования и микроструктуры получаемого кокса с распределением в его объеме микро- и мезопор.

Ключевые слова: *прокаленный нефтяной кокс, удельная поверхность, пористость, адсорбция азота и паров воды*

Введение. Одним из основных направлений применения нефтяного кокса является металлургическая промышленность, где специально подготовленный прокаленный нефтяной кокс используется для изготовления анодной массы, графитированных электродов, в качестве сульфидирующего агента при производстве некоторых цветных металлов, в качестве абразивного материала и пр. [1].

Показатели качества и химический состав нефтяного кокса определяются свойством и происхождением сырья, а также технологическим режимом проведения процесса коксования. В качестве сырья процесса коксования могут использоваться тяжелые остаточные продукты переработки нефти и дистиллятные фракции, в т.ч. крекинг-остатки термического и каталитического крекинга [2].

Известно, что компоненты дистиллятного и остаточного происхождения, входящие в состав сырья процесса коксования, в частности, содержащиеся в них смолы и асфальтены, различаются как по элементному составу, так и по структуре. В остаточном и дистиллятном сырье, полученном из одной и той же нефти, содержится разное количество гетероатомных соединений и металлов, а входящие в состав остаточного сырья асфальтены более склонны к образованию трехмерных структур. В то же время в дистиллятном сырье содержатся молекулы, конденсированные преимущественно в двумерной плоскости. Это позволяет им иметь повышенную подвижность и, как следствие, иметь более плотную упаковку слоев [3].

В процессе прокаливания сырого, или так называемого «зеленого» кокса, из него вначале удаляется влага, летучие вещества и частично гетероатомные соединения. Кроме того, в процессе термообработки изменяется структура кокса, а также его пористость. Пористость нефтяного кокса оказывает существенное влияние на его удельную поверхность и сорбционные свойства. В связи с этим выявление закономерностей изменения структуры пор и адсорбционных характеристик прокаленного нефтяного кокса в зависимости от вида сырья процесса коксования и свойств получаемого прокаленного кокса в контексте изучения возможности использования его в качестве сорбционного материала является актуальной задачей.

Основная часть. В качестве объекта исследований были выбраны архивные образцы нефтяного кокса, прокаленного в промышленных барабанных печах, полученные в 1989 г. на нефтеперерабатывающем заводе в г. Красноводске (сейчас Туркменбашинский комплекс нефтеперерабатывающих заводов, Туркмения) из дистиллятных и остаточных компонентов малосернистых туркменских нефтей^{1,2}. Свойства образцов и методы их испытаний представлены в таблице.

¹ Обзор рынка нефтяного кокса (сырого и прокаленного) в СНГ. – 23-е изд. – М.: Инфолайн, 2021. – 173 с.

² Нефти СССР: справ. / под ред. З.В. Дриацкая [и др.]. – М.: Химия, 1974. – Т. 4: Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о. Сахалин. – 792 с.

Таблица 1. – Свойства образцов нефтяного кокса, прокаленного в промышленных барабанных печах

Показатель	Значение для кокса		Метод испытания	
	из дистиллятного сырья	из остаточного сырья		
Зольность, % масс.	0	0,25	ГОСТ 22692	
Микроструктура, баллы	5	4	ГОСТ 26132	
Элементный состав, % масс.			Элементный анализатор UNICUBE в режиме CHNS	
– углерод (C)	98,25	98,01		
– водород (H)	0,049	0,037		
– азот (N)	1,13	1,27		
– сера (S)	0,571	0,683		
Отношение углерод/водород C/H	2005,1	2648,9	–	
Действительная плотность, г/см ³	2,12	2,10	ГОСТ 22898, п. 4.4	
Удельная площадь поверхности по методу BET (Brunauer–Emmett–Teller), м ² /г	0,41105	0,57496	Прибор для измерения адсорбции газа или пара BELSORP-max. Адсорбция азота при температуре 77 К	
Общий объем пор по методу BET, мм ³ /г	0,511	0,612		
Средний диаметр пор по методу BET, нм	4,9720	4,2594		
Средний диаметр мезопор по методу ВДН, нм	3,4861	5,4405		
Средний диаметр микропор по методу НК, нм	1,1507	1,1215		
Суммарный объем микропор по методу НК, мм ³ /г	0,10566	0,16019		
Потенциальная энергия адсорбции по методу DA, Дж/моль	93,755	96,275		
Удельная площадь поверхности по методу BET, м ² /г	0,13435	0,16621		Адсорбция паров воды при температуре 293 К и давлении 2,317 кПа
Общий объем пор по методу BET, мм ³ /г	0,216	0,168		
Средний диаметр пор по методу BET, нм	6,4298	4,044		
Средний диаметр микропор по методу НК, нм	1,018	1,1562		
Суммарный объем микропор по методу НК, мм ³ /г	0,09943	0,10193		
Потенциальная энергия адсорбции по методу DA, Дж/моль	3109,5	2231,1		
Отношение потенциальной энергии адсорбции паров воды к адсорбции азота по методу DA (метод Дубинина–Астахова) [4]	33,17	23,17	–	

Особенностью кокса, полученного из остаточного сырья, по сравнению с коксом из дистиллятного сырья, является повышенное содержание золы. Это объясняется тем, что именно в нефтяных остатках при переработке нефти накапливаются механические примеси и тяжелые металлы.

Имеются отличия и в микроструктуре кокса. Так, согласно ГОСТ 26132, структура прокаленного кокса из дистиллятного сырья соответствует 5 баллам, т.е. имеет крупноволокнистую структуру без какой-либо ориентации структурных элементов с размером волокон от 35 до 70 мкм. Структура кокса, полученного из остаточного сырья, средневолокнистая с размером волокон от 15 до 35 мкм, что соответствует 4 баллам по ГОСТ 26132. Вероятно, это связано с тем, что первичная структура нефтяного кокса формируется в процессе коксования сырья на стадии образования, роста и коалесценции мезофазы. Структура образующегося кокса также зависит от сырья, поступающего на коксование. Смолы и асфальтены дистиллятного и остаточного происхождения имеют различное пространственное расположение конденсированных циклов. В частности, молекулярная структура остаточного сырья менее подвижна и более склонна к образованию трехмерных структур. В дистиллятном сырье содержатся молекулы, конденсированные преимущественно в двумерной плоскости. Это позволяет им иметь повышенную подвижность и, как следствие, иметь более плотную упаковку слоев, т.е. более анизотропную структуру.

Сравнительный анализ элементного состава показал, что в коксе, полученном из дистиллятного сырья, содержание углерода и водорода выше, чем в коксе, полученном из остаточного сырья. При этом отношение углерод/водород в коксе из дистиллятного сырья ниже, что свидетельствует о более высоком относительном содержании углеводов в составе данного кокса. Содержание серы и азота выше в коксе, полученном из остаточного сырья.

Более высокая степень анизотропии и плотная упаковка слоев у кокса, полученного из дистиллятного сырья, по сравнению с коксом из остаточного сырья, придает ему более высокую плотность и меньшую удельную поверхность. При этом общий объем пор при адсорбции азота по методу BET уменьшается. Для изучения поверхностных характеристик образцов прокаленных коксов была взята фракция с размером частиц от 1 мм до 50 мкм. С целью дегазации и удаления адсорбированной воды предварительная подготовка образцов

проводилась методом вакуумирования при давлении 1 кПа и температуре 180 °С в течение 2 ч с последующим получением и анализом изотерм адсорбции/десорбции азота при температуре 77 К и паров воды при температуре 293 К.

При адсорбции паров воды удельная площадь поверхности у кокса из дистиллятного сырья также ниже, чем из остаточного сырья. Однако при этом общий объем пор при адсорбции паров воды у кокса из дистиллятного сырья существенно выше. Очевидно, это связано с особенностью свойств молекул адсорбтива. Так, молекулы паров воды меньше молекул азота; при этом молекулы азота неполярные, а молекулы воды полярные. Также они склонны к индукционному, ориентационному взаимодействию и образованию более сильных водородных связей. Об этом свидетельствует величина потенциальной энергии адсорбции паров воды по сравнению с азотом. Отношение потенциальной энергии адсорбции паров воды к адсорбции азота значительно выше у кокса, полученного из дистиллятного сырья, по сравнению с коксом, полученным из остаточного сырья.

Общей характеристикой исследуемых коксов является их крайне низкая удельная площадь поверхности, что указывает на их низкую пористость. Вероятно, это связано с температурой прокалики кокса. По данным [5] в процессе прокалики кокса его пористость вначале увеличивается, а затем уменьшается до минимума примерно при 1300 К, после чего происходит дальнейшее увеличение площади поверхности кокса.

Средний диаметр пор по методу ВЕТ у кокса, полученного из дистиллятного сырья, несколько выше, чем у кокса из остаточного сырья. Средний диаметр микропор с размером до 2 нм, определенный по методу НК (Horvath – Kawazoe) [6], при адсорбции азота выше у кокса, полученного из дистиллятного сырья. При этом суммарный объем микропор у данного образца ниже, чем у кокса, полученного из остаточного сырья. В коксе из остаточного сырья суммарный объем микропор выше как при использовании в качестве адсорбтива азота, так и паров воды. Однако распределение пор в исследуемых образцах по размерам различно (рисунок 1).

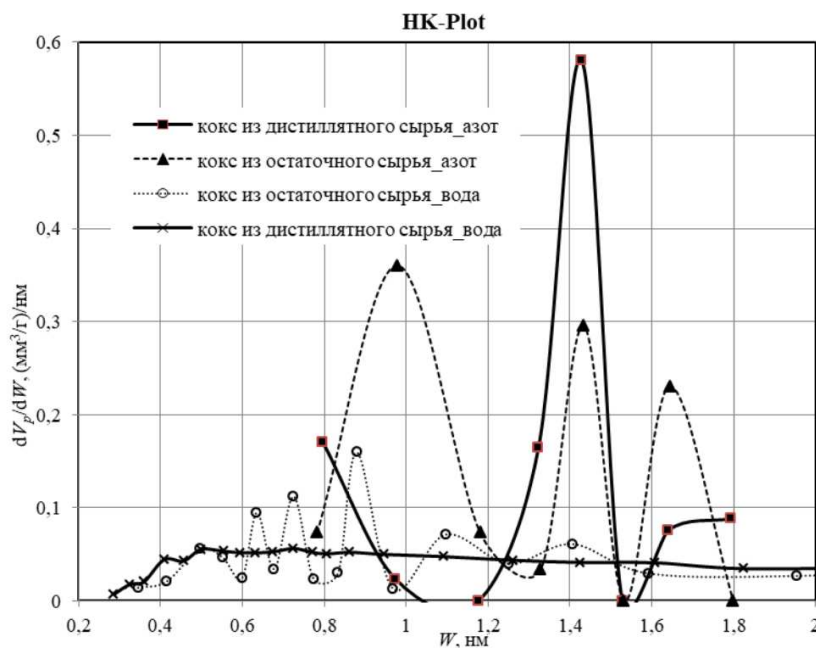


Рисунок 1. – Распределение микропор в образцах прокаленного кокса по методу НК

Следует обратить внимание на чувствительность метода НК при определении распределения пор по объему в диапазоне от 0,2 до 2 нм. Очевидно, она связана с размером молекул используемого адсорбтива. Известно, что диаметр молекулы воды равен 0,240 нм, а молекулы азота – 0,354 нм. Следовательно, использование паров воды в качестве адсорбтива позволяет изучать распределение пор в диапазоне (0,24–0,8) нм, в котором использование в качестве адсорбтива азота не эффективно. При этом с увеличением размеров пор более 0,8 нм наибольшая чувствительность метода НК отмечена при адсорбции азота. Вероятно, это связано с особенностью метода НК (Horvath – Kawazoe), разработанного в 1983 г., который позволяет рассчитать распределение микропор по размерам в области низких давлений на изотерме адсорбции. В методе НК сначала оценивается размер пор, а затем рассчитывается соответствующее относительное давление. Затем величина адсорбции при относительном давлении определяется с применением линейной интерполяции данных адсорбции. Интегральная кривая создается путем построения графика зависимости величины адсорбции от размера пор. Кривая распределения пор по размерам создается путем дифференцирования интегральной кривой. Метод НК не подходит для анализа пор, которые могут вызвать капиллярную конденсацию [7], что и имеет место при использовании в качестве адсорбтива паров воды в более крупных порах.

Сравнительный анализ кривых распределения микропор в образцах исследуемого кокса показал, что в коксе из остаточного сырья при прокалке формируются поры различного размера и объема. В то же время в коксе, полученном из дистиллятного сырья, формируется значительно меньше пор.

Изучение распределения мезопор в исследуемых образцах кокса проводилось по методу ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda), разработанном в 1951 г. В основу модели положено допущение о цилиндрической форме пор и то, что радиус поры равен сумме радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [8]. Капиллярная конденсация в мезопорах описывается уравнением Кельвина, в которое входит радиус кривизны мениска, и это позволяет применять его для расчета функции распределения пор по размерам [9]. В качестве исходных данных для расчетов по методу ВЖН используют, как правило, десорбционную ветвь изотермы. Данным методом можно пользоваться при измерении адсорбции жидкого азота с температурой 77 К для размеров пор от 2 до 50 нм. Средний диаметр мезопор по методу ВЖН, у кокса, полученного из остаточного сырья, в 1,56 раза больше, чем у кокса из дистиллятного сырья. Распределение мезопор по методу ВЖН в образцах прокаленного кокса, полученного из дистиллятного и остаточного сырья, представлено на рисунке 2.

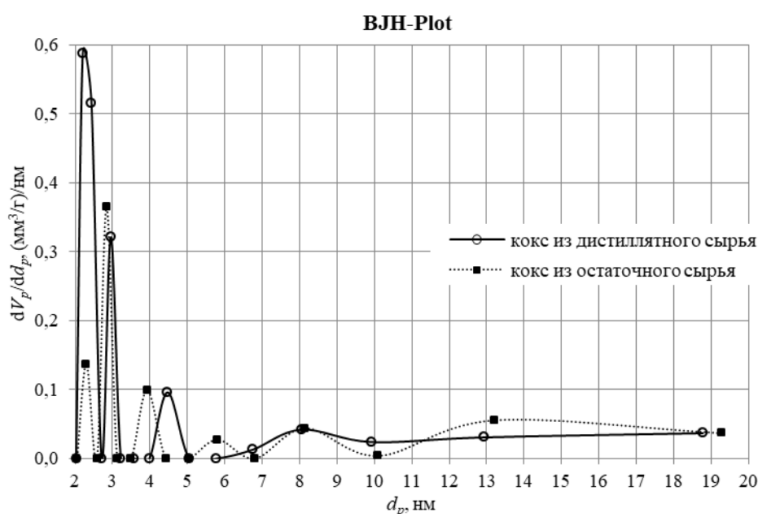


Рисунок 2. – Распределение мезопор в образцах прокаленного кокса по методу ВЖН

Основное количество мезопор в исследуемых образцах кокса имеют размер от 2 до 5 нм. При этом основной объем мезопор в коксе из дистиллятного сырья сосредоточен в диапазоне пор с размером 2,2–2,4 нм.

Заключение. В ходе проведенных исследований были изучены свойства прокаленного нефтяного кокса, полученного из дистиллятного и остаточного сырья. Установлено, что благодаря особенностям химического состава сырья процесса коксования наблюдается существенное отличие свойств и структуры полученного кокса. Нефтяной прокаленный кокс из дистиллятного сырья имеет более плотную и упорядоченную структуру с большей степенью анизотропии, чем кокс, полученный из остаточного сырья.

Общей особенностью исследуемых образцов прокаленного нефтяного кокса является низкая пористость и, как следствие, низкая удельная поверхность. Проанализированы характеристики образцов кокса при адсорбции ими азота и паров воды. Найдены закономерности изменения потенциальной энергии адсорбции паров воды к адсорбции азота. Показано, что с увеличением содержания водорода в структуре прокаленного кокса или уменьшения отношения углерода к водороду энергия адсорбции паров воды к поверхности кокса увеличивается.

Исследовано распределение микро- и мезопор в образцах прокаленного кокса. Выявлено, что использование в качестве адсорбтива паров воды позволяет изучить распределение микропор в нефтяном коксе в диапазоне от 0,24 до 0,8 нм. Определено наличие взаимосвязи сырья процесса коксования и микроструктуры получаемого кокса с распределением в его объеме микро- и мезопор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гимаев, Р.Н. Нефтяной кокс / Р.Н. Гимаев, И.Р. Кузеев, Ю.М. Абыгильдин. – М. : Химия, 1992. – 80 с.
2. Варфоломеев, Д.Ф. Сырье коксования и эффективность его использования / Д.Ф. Варфоломеев, А.И. Стехун. – М. : ЦНИИТЭНЕФТЕХИМ, 1987. – 55 с.
3. Биктимирова, Т.Г. Тонкая структура нефтяных коксов / Т.Г. Биктимирова, М.М. Ахметов. – Уфа : Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2010. – 112 с.
4. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. – М. : Изд-во ВАХЗ, 1972. – 128 с.
5. Barrillon, E. Evolution thermique de la texture poreuse des coques de petrole / E. Barrillon // Carbon. – 1967. – Vol. 5, Iss. 2. – P. 167–171. DOI: 10.1016/0008-6223(67)90070-x

6. Horvath, G. Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon / G. Horvath, K. Kawazoe // *J. Chem. Eng. Japan*. – 1983. – Vol. 16, Iss. 6. – P. 470–475. DOI: 10.1252/jcej.16.470
7. Dombrowski, J.R. The Horvath–Kawazoe method revisited / R.J. Dombrowski, Ch.M. Lastoskie, D.R. Hyduke // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2001. – Vol. 187–188. – P. 23–39. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00618-5
8. Barrett, E.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73, Iss. 1. – P. 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126
9. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М. : Химия, 1982. – 400 с.

REFERENCES

1. Gimaev, R.N., Kuzeev, I.R. & Abygil'din, Yu.M. (1992). *Neftyanoi koks [Petroleum coke]*. Moscow : Khimiya. (In Russ.)
2. Varfolomeev, D.F. & Stekhun, A.I. (1987). *Syr'e koksovaniya i effektivnost' ego ispol'zovaniya [Coking feed and its use efficiency]*. Moscow: TSNIITENEFTEKHIM. (In Russ.)
3. Biktimirova, T.G. & Akhmetov, M.M. (2010). *Tonkaya struktura neftyanykh koksov [Fine structure of petroleum cokes]*. Ufa: Publishing house GUP INHP RB. (In Russ.)
4. Dubinin, M.M. (1972). *Adsorbtsiya i poristost' [Adsorption and porosity]*. Moscow: Publishing house VAKHZ. (In Russ.)
5. Barrillon, E. (1967). Evolution thermique de la texture poreuse des cokes de petrole. *Carbon*, 5(2), 167–171. DOI: 10.1016/0008-6223(67)90070-x
6. Horvath, G. & Kawazoe, K. (1983). Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. *J. Chem. Eng. Japan*, 16(6), 470–475. DOI: 10.1252/jcej.16.470
7. Dombrowski, R.J., Lastoskie, Ch.M. & Hyduke, D. R. (2001). The Horvath–Kawazoe method revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187–188, 23–39. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00618-5
8. Barrett, E.P., Joyner, L.G. & Halenda, P.P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. DOI: 10.1021/ja01145a126
9. Frolov, Yu.G. (1982). *Kurs kolloidnoi khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]*. Moscow: Khimiya. (In Russ.)

Поступила 17.02.2022

STUDY OF PROPERTIES OF CALCINED PETROLEUM COKE OBTAINED FROM DISTILLATE AND RESIDUAL RAW MATERIALS

D.YUKHNO, A. YERMAK, E. SYUBAREVA

The properties of calcined petroleum coke obtained from distillate and residual raw materials have been studied. It has been established that due to the peculiarities of the chemical composition of the raw materials of the coking process, there is a significant difference in the properties and structure of the obtained coke. The characteristics of coke samples during the adsorption of nitrogen and water vapor are studied. Regularities have been established for the change in the potential energy of water vapor adsorption to nitrogen adsorption. It is shown that with an increase in the hydrogen content in the structure of the calcined coke or a decrease in the ratio of carbon to hydrogen, the energy of water vapor adsorption to the coke surface increases. The distribution of micro and mesopores in samples of calcined coke has been studied. It has been established that the use of water vapor as an adsorbent makes it possible to study the distribution of micropores in petroleum coke in the range from 0.24 to 0.8 nm. The presence of the relationship between the raw materials of the coking process and the microstructure of the resulting coke with the distribution of micro and mesopores in its volume was revealed.

Keywords: calcined petroleum coke, specific surface area, porosity, adsorption of nitrogen and water vapor.