

На правах рукописи

Царева Анна Андреевна



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ
ОСТАТКОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Литвинова Татьяна Евгеньевна

Официальные оппоненты:

Тойка Александр Матвеевич

доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», кафедра химической термодинамики и кинетики, профессор;

Созинов Сергей Анатольевич

кандидат физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты Сибирского отделения Российской академии наук», центр коллективного пользования, руководитель центра.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится **26 сентября 2024 г. в 11:00** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, **аудитория № 1163.**

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 26 июля 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Традиционно в качестве сорбента и носителя катализаторов в промышленности применяют активированный уголь. Этот вид углеродного материала хорошо изучен, однако его производство в России покрывает лишь 40 % потребления активированного угля. Поэтому необходимо найти альтернативный углеродный материал со свойствами, близкими к активированному углю, чтобы расширить материальную базу получения пористых углеродных материалов. Именно таким материалом может стать нефтяной кокс, производство которого в РФ в 2020 году составило 4.17 млн тонн, причем производство увеличивается с каждым годом.

Нефтяной кокс получают методом замедленного коксования, однако если основной целью процесса является получение легких фракций, а в качестве сырья используется высокосернистые тяжелые нефтяные остатки, то получаемый нефтяной кокс с высоким содержанием серы не находит широкого применения, складывается на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) или используется в качестве твердого топлива.

Одним из перспективных направлений использования высокосернистого нефтяного кокса является его физическая или химическая активация с получением высокопористого углеродного материала, который может использоваться как носитель катализатора или адсорбент. Получение пористого углеродного материала из нефтяного кокса позволит не только решить проблему с утилизацией низкокачественного сернистого нефтяного кокса, но также и обеспечить потребность российской промышленности в углеродных сорбентах.

Степень разработанности темы исследования

Влияние параметров коксования, таких как температура и давление, на качество получаемого нефтяного кокса хорошо изучено, однако в литературе не представлено исследований

состава сырья на характеристики получаемого продукта. Наибольший вклад в исследования процесса замедленного коксования нефтяного сырья внесли Кондрашева Н.К., Гимаев Р.Н., Красюков А.Ф., Сюняев З.И. и др. Активация нефтяного кокса также хорошо изучена, однако нет работ, изучающих взаимосвязь состава сырья замедленного коксования и характеристик получаемого пористого материала. Это приводит к разрозненности полученных экспериментальных данных и сложности выбора оптимальных условий активации нефтяного кокса. Активацию нефтяного кокса различными методами изучают Чуньлань Лу, Шаопин Сю, Рамбабу Н., Азаргохар Р., Стрелков В.А., Ширкунов А.С. и др.

Сорбция органических и неорганических веществ из водных растворов хорошо изучена на примере активированных углей, однако сорбентам из нефтяного кокса посвящено лишь несколько работ. С другой стороны, сорбция газов на сорбентах из нефтяного кокса хорошо изучена, однако основной акцент во всех исследованиях направлен на изучение возможности применения полученных углеродных материалов для отчистки дымовых газов, тогда как кинетика и термодинамика процесса практически не рассматриваются. Сорбцию различных веществ на активированном нефтяном коксе изучают Шавва А.Р., Чжу С., Лее Х., Юдина М.А., Шамансуров С.С. и др.

Содержание диссертации **соответствует паспорту научной специальности** по пунктам:

3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях.

9. Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции.

12. Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Объект исследования

Связь состава сырья замедленного коксования с физико-химическими характеристиками пористых углеродных материалов, получаемых на его основе.

Предмет исследования

Сорбция органических веществ и газов на активированном нефтяном коксе.

Цель работы – установление связи состава сырья и давления замедленного коксования с физико-химическими свойствами получаемого углеродного сорбента; выявление физико-химических закономерностей и механизма сорбции на активированном нефтяном коксе.

Идея работы – использование нефтяного сырья для получения углеродных сорбентов для органических веществ и газов.

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных задач:

1. Изучение состава и свойств нефтяных коксов, полученных из сырья различного состава и происхождения.
2. Установление связи характеристик сырья и параметров коксования со свойствами получаемого активированного нефтяного кокса.
3. Установление связи природы активирующего агента и свойств активированного нефтяного кокса.
4. Установление термодинамических и кинетических параметров сорбции на активированном нефтяном коксе.

Научная новизна работы:

1. Установлено, что для получения высокопористого материала необходимо использовать сырье с меньшим количеством ароматических соединений, но содержащее сопоставимые количества смол и предельных углеводородов.
2. Установлено, что удельная площадь поверхности и пористость активированного нефтяного кокса уменьшается,

при увеличении «мягкости» основания и «жесткости» кислоты по Пирсону, из которых состоит активирующий агент.

3. Установлено, что с повышением давления замедленного коксования от 2.5 до 4.5 атм уменьшается пористость и удельная площадь поверхности образцов.

4. Определены кинетические и термодинамические параметры сорбции спирта и CO_2 на активированном нефтяном коксе, показано, что лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлено, что в процессе активации нефтяного кокса уменьшается содержание серы в углеродном материале, что, в свою очередь, повышает его качество.

2. Показано, что активированный нефтяной кокс может быть использован в качестве сорбента для очистки воздуха от CO_2 и воды от этанола.

3. Результаты диссертационного исследования были использованы в деятельности АО «Омский каучук» для получения пористых углеродных материалов при переработке фенольной смолы при выполнении договора о НИР № 21039хд от 05.04.2021. Получен акт внедрения от 10.06.2022 г

Методология и методы исследования. Для реализации поставленной цели и решения задач были использованы химические, физические и физико-химические методы изучения состава и свойств веществ. Исследования проводились на базе лабораторий научного центра «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета с привлечением лабораторной базы центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Состав, структура и свойства сырья и продуктов установлены комплексом независимых методов: рентгено-флуоресцентный анализ, ИК-Фурье спектроскопия, скани-

рующая электронная микроскопия, рентгено-структурный анализ и др.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Невысокое содержание ароматических веществ в тяжелых нефтяных остатках обеспечивает получение углеродного материала с развитой поверхностью методом замедленного коксования с последующей активацией.

2. Физико-химические параметры сорбции полярных (этиловый спирт) и неполярных (СО₂) веществ показали внутридиффузионный характер сорбции и эффективность активированного нефтяного кокса, как молекулярного сорбента.

Степень достоверности результатов исследования обеспечена корректным применением теоретических и экспериментальных методов анализа. Она также подтверждаются сходимостью данных, полученных разными методами анализа на сертифицированном оборудовании. Достоверность результатов сорбционных исследований доказана их воспроизводимостью и соответствием полученных экспериментальных зависимостей литературным данным. Выводы в работе сделаны на основании больших объемов исследований.

Апробация результатов. Основные положения и результаты работы докладывались на следующих семинарах и конференциях: международная научно-практическая конференция имени Д.И. Менделеева (г. Тюмень, Россия, 2021), XV международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов "Актуальные проблемы науки и техники - 2022" (г. Уфа, Россия, 2022), научная конференция студентов и молодых ученых Горного университета "Полезные ископаемые России и их освоение" (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022), международная научная конференция «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология» (г. Алушта, Россия,

2022), IV всероссийская научно-практическая конференция "Технологии переработки отходов с получением новой продукции" (г. Киров, Россия, 2022), XVIII международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2022).

Публикации. Результаты диссертационного исследования в достаточной степени освещены в 9 печатных работах, в том числе в 1 статье – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК), в 3 статьях - в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus. Получен 1 патент.

Личный вклад автора состоит в анализе отечественной и зарубежной литературы, организации и проведении лабораторных исследований, обработке полученных данных. Автор непосредственно принимал участие во всех лабораторных исследованиях, в том числе работал со сканирующим электронным микроскопом, ИК-Фурье спектрометром и рентгенофлуоресцентным анализатором. Автор принимал участие в написании, оформлении и опубликовании всех результатов работы в журналах из перечня ВАК и журналов, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science.

Структура работы. Диссертация состоит из оглавления, введения, 5 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы, включающего 188 наименований и двух приложений. Диссертация изложена на 166 страницах машинописного текста, содержит 53 рисунка и 42 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, задачи работы и научная новизна, рас-

крыты теоретическая и практическая значимости исследования и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор существующих углеродных материалов, методов их активации и их сорбционные свойства. Показано, что нефтяной кокс является наиболее перспективным сырьем для получения пористого углеродного материала, а наибольшей активностью в процессе активации обладает активирующий агент, образованный «мягкой» кислотой и «жестким» основанием по Пирсону.

Во второй главе приведен состав и свойства нефтяных остатков, используемых для получения нефтяного кокса. Описаны методы получения нефтяного кокса, его последующей активации и изучения его физико-химических свойств. Представлены методы расчета термодинамических и кинетических параметров сорбционного процесса.

В третьей главе описано влияние состава сырья и давления замедленного коксования на свойства нефтяного кокса до и после активации, изложены выводы по подбору оптимального состава сырья для получения высокопористого углеродного материала. Показано влияние различных активирующих агентов на свойства получаемого активированного нефтяного кокса.

В четвертой главе представлены кинетические и термодинамические характеристики сорбции CO_2 и этанола на активированном нефтяном коксе, определена лимитирующая стадия процесса.

В пятой главе представлена технологическая схема получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса методом химической активации. Проведен расчет экономической эффективности внедрения предложенной технологии.

Основные результаты работы отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Невысокое содержание ароматических веществ в тяжелых нефтяных остатках обеспечивает получение углеродного материала с развитой поверхностью методом замедленного коксования с последующей активацией

Состав сырья коксования оказывает существенное влияние на свойства получаемого нефтяного кокса. Сырье с высокой долей смол и парафинов (гудрон, асфальт) позволяет получить кокс с большей удельной площадью поверхности, тогда как ароматические соединения (тяжелый газойль каталитического крекинга (ТГК), тяжелая сланцевая смола (ТСС)), напротив, не приводят к ее развитию. Давление коксования не оказывает влияния на удельную площадь поверхности нефтяных коксов, полученных из сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов, но в случае сырья с высоким содержанием смол и парафинов увеличение давления приводит к уменьшению удельной площади поверхности (таблица 1).

Максимальное значение удельной площади поверхности составило $6 \text{ м}^2/\text{г}$ для кокса, полученного из гудрона при 2.5 атм. Полученные значения являются довольно низкими, таким образом, использование нефтяного кокса в качестве сорбента без дополнительной обработки не представляется возможным. После активации удельная площадь поверхности возрастает до $315\text{--}1219 \text{ м}^2/\text{г}$. Удельная площадь поверхности активированного кокса уменьшается с увеличением доли ароматических соединений и уменьшением доли смол, а также при увеличении давления замедленного коксования.

Пористость нефтяного кокса возрастает с уменьшением количества смол и увеличением ароматичности сырья и составляет 46–55 % (рисунок 1). Давление не оказывает заметного воздействия на пористость нефтяного кокса. После активации пористость увеличивается до 73–83 %, при этом она уменьшается с ростом давления, увеличением доли ароматических веществ и уменьшением доли смол в сырье коксования. Пори-

стость активированного продукта меняется антибатно пористости исходного нефтяного кокса: более низкая пористость приводит к более интенсивному её росту при активации.

СЭМ-изображения нефтяных коксов представлены на рисунке 2. На поверхности частиц нефтяного кокса до активации не наблюдается наличие пор или трещин, которые могли бы увеличивать удельную площадь поверхности. Однако они появляются после активации гидроксидом калия.

С увеличением доли аренов и уменьшением доли смол в сырье выход летучих веществ в нефтяном коксе увеличивается. Однако он уменьшается с ростом давления, но это влияние незначительно для всех образцов, кроме высокоароматизированного ТГК. Выход летучих веществ после активации нефтяного кокса возрастает для сырья, содержащего сопоставимое количество смол и парафинов. Для высокоароматизированного сырья (ТГК) выход летучих веществ после активации уменьшается (рисунок 3).

Коксы из гудрона и асфальта содержат значительно большее количество серы, что связано с ее концентрацией в тяжелых нефтяных остатках в процессе переработки нефти (таблица 2). После активации в образцах нефтяного кокса значительно повышается содержание калия, но уменьшается концентрация серы. Содержание серы в образцах уменьшается в 10 раз, что улучшает свойства получаемых углеродных материалов, поскольку сера является нежелательным компонентом нефтяных коксов.

Удельная площадь поверхности и пористость нефтяного кокса зависят от природы активирующего агента (рисунок 4). Они уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH^- к более «мягкому» HCO_3^{3-} . Для кислот Пирсона наблюдается противоположная тенденция: при переходе от «жесткой» кислоты Na^+ к более «мягкой» K^+ , удельная площадь поверхности и пористость увеличиваются.

2. Физико-химические параметры сорбции полярных (этиловый спирт) и неполярных (СО₂) веществ показали внутридиффузионный характер сорбции и эффективность активированного нефтяного кокса, как молекулярного сорбента

Вид изотерм сорбции этанола и СО₂ на активированном нефтяном коксе из гудрона, полученного при 2.5 атм, при различных температурах соответствует мономолекулярной сорбции (рисунок 5).

Термодинамику сорбции изучали с применением моделей Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича (таблица 3).

Таблица 3 – Математические модели для описания термодинамического равновесия процесса сорбции

Модель	Линейная форма
Ленгмюр	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K_L} \cdot \frac{1}{X}$ <p>где Γ и Γ_{∞} - сорбционная емкость при мольной доли адсорбтива X и максимальная, моль/кг; X – мольная доля адсорбтива в растворе после сорбции; K_L – константа Ленгмюра</p>
Фрейндлих	$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \cdot \lg X$ <p>где K_F и n – константы Фрейндлиха</p>
Темкин	$\Gamma = \frac{RT}{A_T} \cdot \ln K_T + \frac{RT}{A_T} \cdot \ln X$ <p>где R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/моль·К; T – температура, К; K_T и A_T – константы Темкина</p>
Дубинин-Радушкевич	$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - K_{DR} \cdot \varepsilon^2$ <p>где $\varepsilon = RT \cdot \ln(1 + \frac{1}{X})$; K_{DR} – константа Дубинина-Радушкевича</p>

Все модели хорошо описывали сорбционный процесс, однако рассчитанные по моделям Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича предельные сорбционные емкости по этанолу не сошлись с экспериментально полученными. Таким образом, можно сделать вывод о незначительном вкладе микропор в сорбционный процесс, что может быть связано с недоступностью узких микропор для сорбции молекул этилового спирта. Для углекислого газа, напротив, существенный вклад в сорбционный процесс вносят микропоры сорбента, так как расчет по модели Дубинина-Радушкевича дает значения, близкие к экспериментально полученным.

Энергия Гиббса (ΔG) была рассчитана по формуле (1). Для сорбции этанола на активированном нефтяном коксе она составила от 1.35 до -13.18 кДж/моль. Для сорбции CO_2 эти значения находились в диапазоне от -6.66 до -10.90 кДж/моль. Близкие к нулю значения говорят о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_p, \quad (1)$$

где K_p – константа равновесия.

Энтальпию (ΔH) находили по формуле (2). Для сорбции этанола на активированном нефтяном коксе она составила от -29.81 до -31.42 кДж/моль. Для сорбции CO_2 эти значения находились в диапазоне от -4.98 до -11.08 кДж/моль.

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}, \quad (2)$$

где ΔS – энтропия, кДж/моль·К.

Кинетику сорбции описывали с применением моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (рисунок 6) по формулам (3) и (4):

$$\ln(\Gamma_\infty - \Gamma) = \ln \Gamma_\infty - k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{t}{\bar{\Gamma}} = \frac{1}{k_2 \cdot \Gamma_\infty^2} + \frac{1}{\Gamma_\infty} t, \quad (4)$$

где k_1 – константа скорости адсорбции, мин^{-1} ; t – время, мин; k_2 – константа скорости адсорбции, $\text{кг}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

Модель псевдо-второго порядка лучше описывала кинетику сорбции этанола на активированном нефтяном коксе с константой скорости $(7.45 \pm 0.62) \cdot 10^{-3} \text{ кг}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Для сорбции CO_2 модель псевдо-второго порядка также хорошо описывала экспериментальные данные, однако только при скорости перемешивания больше 100 об/мин с константой скорости $1.99 \pm 0.28 \text{ кг}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Без перемешивания кинетика процесса лучше описывалась моделью псевдо-первого порядка с константой скорости $0.21 \pm 0.01 \text{ мин}^{-1}$, что характерно для внешней диффузии в качестве лимитирующей стадии процесса.

Лимитирующая стадия процесса сорбции определялась с применением моделей Вебера-Морриса, Вермюлена и Бойда (формулы 5-7):

$$\Gamma = \beta_{int} \sqrt{t} + A, \quad (5)$$

где β_{int} – коэффициент массопереноса, $\text{моль}/(\text{кг} \cdot \text{мин}^{1/2})$; A – константа, связанная с толщиной диффузионного слоя, $\text{моль}/\text{кг}$.

$$\ln \left(\frac{1}{1 - F^2} \right) = \frac{\pi^2 \cdot D_{int} \cdot t}{r^2}, \quad (6)$$

где D_{int} – эффективный коэффициент внутренней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; r – средний радиус частиц адсорбента, м; $F = \Gamma/\Gamma_\infty$.

$$\ln(1 - F) = - \frac{3 \cdot D}{r \cdot \delta \cdot Q} \cdot t = -R_b \cdot t, \quad (7)$$

где D – эффективный коэффициент внешней диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; δ – толщина диффузионного слоя у поверхности сорбента, м; Q – концентрационная константа равновесия; R_b – константа внешней диффузии, мин^{-1} .

Скорость сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе определяется как внешней, так и внутренней диффузией, на что указывает появление двух линейных участков в модели Вебера-Морриса (рисунок 7). На первом

участке основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия, однако при приближении к сорбционному равновесию возрастает вклад внешней диффузии в скорость процесса. Это также подтверждается хорошим соответствием экспериментальных данных как модели Вермюлена для внутренней диффузии, так и модели Бойда для внешней диффузии.

Энергия активации (формула (8)) сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе равна 18.69–18.78 и 4.33–13.78 кДж/моль соответственно. Полученные значения ниже 40 кДж/моль, что говорит о том, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции.

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad (8)$$

Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по спирту уменьшалась с ростом температуры и составила 15.0, 14.1 и 11.6 моль/кг для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Для CO_2 эти значения составили 0.96, 0.74 и 0.61 моль/кг для температур 262, 285 и 296 К. Понижение предельной сорбционной емкости с ростом температуры характерно для молекулярной сорбции. Полученные значения совпадают с представленными в литературе для различных углеродных сорбентов 11–17 моль/кг при 293 К для этанола и 0.08–4.5 моль/кг для CO_2 . Таким образом полученный в работе «нефтяной сорбент» может быть использован для водо- и газоочистки, поскольку он получен из отходов нефтепереработки и имеет относительно высокую сорбционную емкость.

На рисунке 8 представлена технологическая схема получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса с минимизацией отходов производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе предлагается новое решение для утилизации низкокачественного нефтяного кокса – его ак-

тивация с получением высокопористого сорбента, который может быть использован для газо- и водоочистки.

По результатам выполнения диссертационной работы сделаны следующие выводы и рекомендации:

1. Сырье с высоким содержанием ароматических соединений приводит к меньшему развитию пористости и удельной площади поверхности материалов в процессе активации КОН.

2. С повышением давления замедленного коксования от 2.5 до 4.5 атм уменьшается пористость образцов, удельная площадь поверхности и выход летучих веществ после активации КОН.

3. Активация коксового продукта гидроксидом калия приводит к росту пористости и снижению доли сернистых веществ. Изменение пористости при активации антибатно: при активации кокса с меньшей пористостью увеличение этого показателя больше на 10 %, чем при активации высокопористого сырья, которое получают из высокоароматизированных источников или при большем давлении коксования. Содержание серы в образцах после активации уменьшается в 10 раз, что улучшает свойства получаемых углеродных материалов, поскольку сера является нежелательным компонентом нефтяных коксов.

4. Удельная площадь поверхности и пористость активированного нефтяного кокса зависят от природы активирующего агента. Они уменьшаются при переходе от «жесткого» основания Пирсона OH^- к более «мягкому» HCO_3^- . Для кислот Пирсона наблюдается противоположная тенденция: при переходе от «жесткой» кислоты Na^+ к более «мягкой» K^+ , удельная площадь поверхности и пористость увеличиваются.

5. При активации нефтяного кокса NaOH образуется больше мезопор и меньше микропор, чем при использовании в качестве активирующего агента КОН. Более «мягкая» кислота

Пирсона приводит к развитию микропор в структуре нефтяного кокса, тогда как «жесткая» кислота в основном развивает более широкие мезопоры.

6. «Жесткость» кислот Пирсона не влияет на удаление серы в процессе активации, поскольку как натрий, так и калий показывают близкое содержание серы в активированном нефтяном коксе. При увеличении «жесткости» основания содержание серы в коксе уменьшается.

7. Сорбция этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе является физической. Энергия Гиббса для сорбции этанола на активированном нефтяном коксе составила от 1.35 до -13.18 кДж/моль в зависимости от модели расчета. Для сорбции CO_2 эти значения находились в диапазоне от -6.66 до -10.90 кДж/моль. Отрицательные значения энергии Гиббса говорят о самопроизвольности процесса, а низкие ее значения – о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

8. Лимитирующая стадия изменяется в ходе сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе. В первые минуты скорость сорбции определяется внешним массопереносом, на что указывает наличие зависимости скорости процесса от скорости перемешивания. Затем основной вклад в скорость процесса вносит внутренняя диффузия.

9. Лимитирующая стадия процесса сорбции CO_2 на активированном нефтяном коксе изменяется при увеличении скорости перемешивания. Внешняя диффузия в основном была лимитирующей стадией в случае сорбции углекислого газа на активированном нефтяном коксе без перемешивания. При увеличении скорости перемешивания до 100 об/мин лимитирующая стадия изменилась на внутреннюю диффузию.

10. Энергия активации сорбции этанола и CO_2 на активированном нефтяном коксе равна 18.69–18.78 и 4.33–13.78 кДж/моль соответственно. Полученные значения

ниже 40 кДж/моль, что говорит о том, что диффузия является лимитирующей стадией процесса сорбции.

11. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по спирту уменьшается с ростом температуры и составляет 15.0, 14.1 и 11.6 моль/кг для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Полученные значения совпадают с представленными в литературе 11–17 моль/кг при 293 К для различных углеродных материалов.

12. Предельная сорбционная емкость активированного нефтяного кокса по CO_2 увеличивается с уменьшением температуры и равна 0.96, 0.74 и 0.61 моль/кг для температур 262, 285 и 296 К. Предельная сорбционная емкость по углекислому газу для активированного нефтяного кокса сопоставима с сорбентами, имеющими практическое применение. Полученный в работе сорбент может быть использован для газоочистки, поскольку имеет меньшую стоимость и относительно высокую сорбционную емкость.

13. Предложена технологическая схема получения пористого углеродного материала из нефтяного кокса с минимизацией отходов производства. Показана экономическая эффективность использования данной технологии.

В дальнейшем результаты диссертации могут быть использованы для проектирования и внедрения на НПЗ установок по активации низкокачественного нефтяного кокса с получением пористых углеродных материалов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК:

1. **Кудинова, А.А.** Влияние пористой структуры углеродного сорбента на сорбцию этилового спирта из водного раствора / **А.А. Кудинова, Д.И. Гапанюк, Л.С. Роде, Т.Е. Литвинова, М.Е. Полторацкая** // Вестник СПГУТД. Серия 1. – 2023. – № 2. – С. 99–105.

Публикации в изданиях, входящих в международные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS:

2. **Kudinova, A.A.** Parameters influence establishment of the petroleum coke genesis on the structure and properties of a highly porous carbon material obtained by activation of KOH / **A.A. Kudinova**, M.E. Poltoratckaya, R.R. Gabdulkhakov, T.E. Litvinova, V.A. Rudko // Journal of Porous Materials. – 2022. – № 29. – PP. 1599–1616.

3. Литвинова, Т.Е. Механизм и термодинамика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе / Т.Е. Литвинова, **А.А. Царева**, М.Е. Полторацкая, В.А. Рудко // Записки Горного института. – 2024.

4. **Tsareva, A.A.** Kinetic Calculation of Sorption of Ethyl Alcohol on Carbon Materials / **A.A. Tsareva**, T.E. Litvinova, D.I. Garanyuk, L.S. Rode, M.E. Poltoratskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2024.

Публикации в прочих изданиях:

5. **Кудинова, А.А.** Влияние параметров процесса замедленного коксования на качество получаемого после активации нефтяного кокса высокопористого углеродного материала / **А.А. Кудинова**, В.А. Рудко // Материалы Международной научно-практической конференции им. Д. И. Менделеева, посвященной 90-летию профессора Р.З. Магарила. Том 1. Химия и химические технологии. Биотехнология и продовольственная безопасность. Энергетика, электротехника и приборостроение. – Тюмень: ТИУ. – 2022. – С. 142–143.

6. **Кудинова, А.А.** Влияние сырья и давления замедленного коксования на активацию нефтяного кокса KOH / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Материалы XV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Актуальные проблемы науки и техники – 2022». – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2022. – С. 132–133.

7. **Кудинова, А.А.** Активация нефтяного кокса КОН с целью получения высокопористого углеродного материала / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Сборник тезисов XVIII Международного форума-конкурса студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования». – Санкт-Петербург. – 2022. – Том 1. – С. 248–250.

8. **Кудинова, А.А.** Переработка низкокачественного сернистого нефтяного кокса с получением углеродного сорбента / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Сборник докладов международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, химия и биотехнология». – Белгород: Изд-во БГТУ. – 2022. – С. 347–352.

9. **Кудинова, А.А.** Получение высокопористого углеродного материала из высокосернистого нефтяного кокса / **А.А. Кудинова**, М.Е. Полторацкая // Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием. – Киров: Вятский государственный университет. – 2022. – С. 110–113.

Патенты/свидетельства на объекты интеллектуальной собственности:

10. Патент № 2774997 Российская Федерация, МПК С01В 32/33 (2017.01); СПК С01В 32/33 (2022.05). Способ получения активных углеродных материалов: № 2021130318 : заявл. 19.10.2021 : опубл. 27.06.2022 / **А.А. Кудинова**, Т.Е. Литвинова, В.А. Рудко, И.Н. Пягай; заявитель СПГУ. – 7 с.

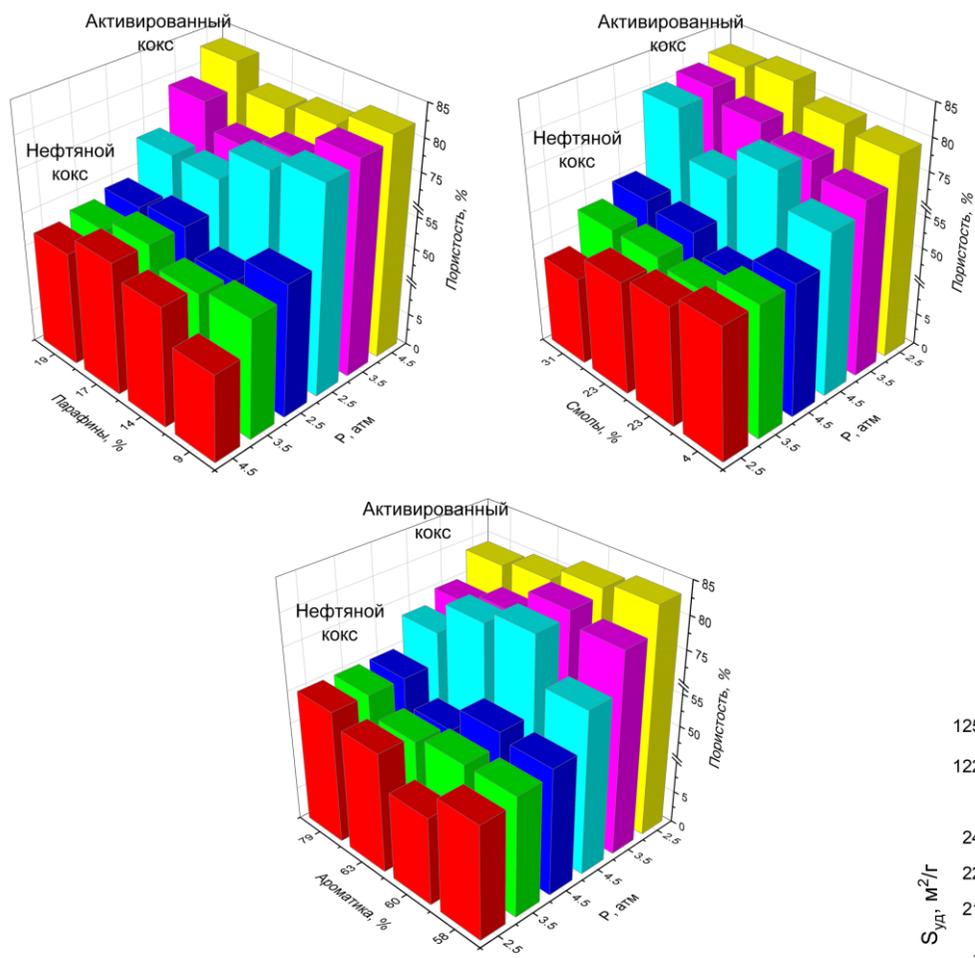
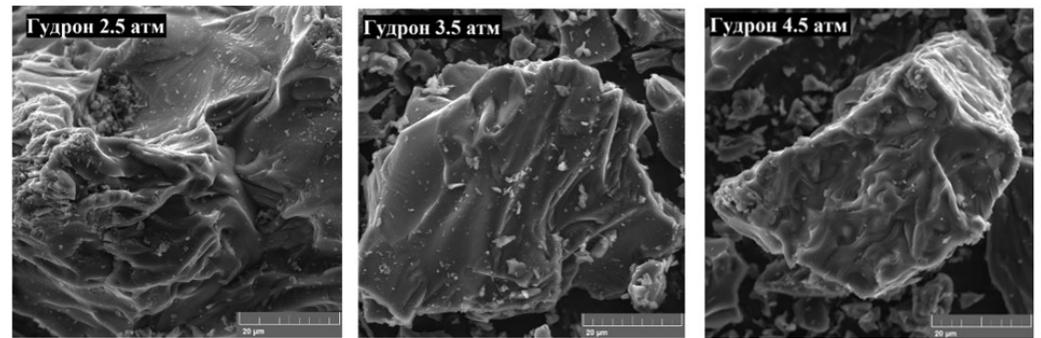


Рисунок 1 – Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на пористость нефтяного кокса

До активации



После активации

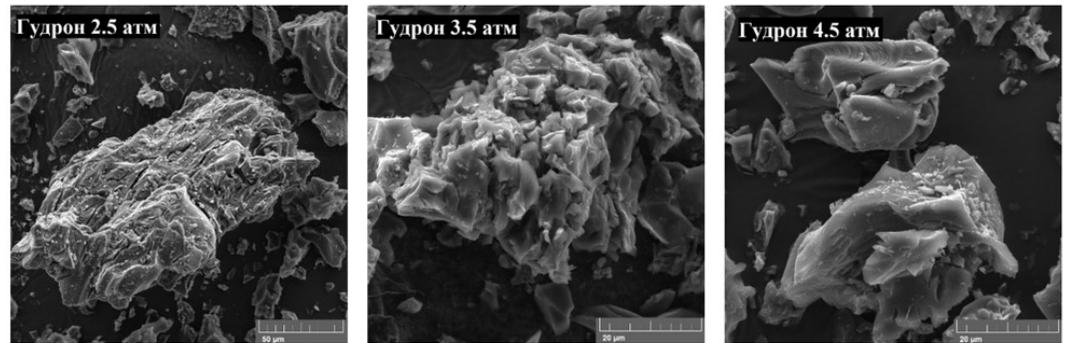


Рисунок 2 – СЭМ-изображения кокса из гудрона до и после активации

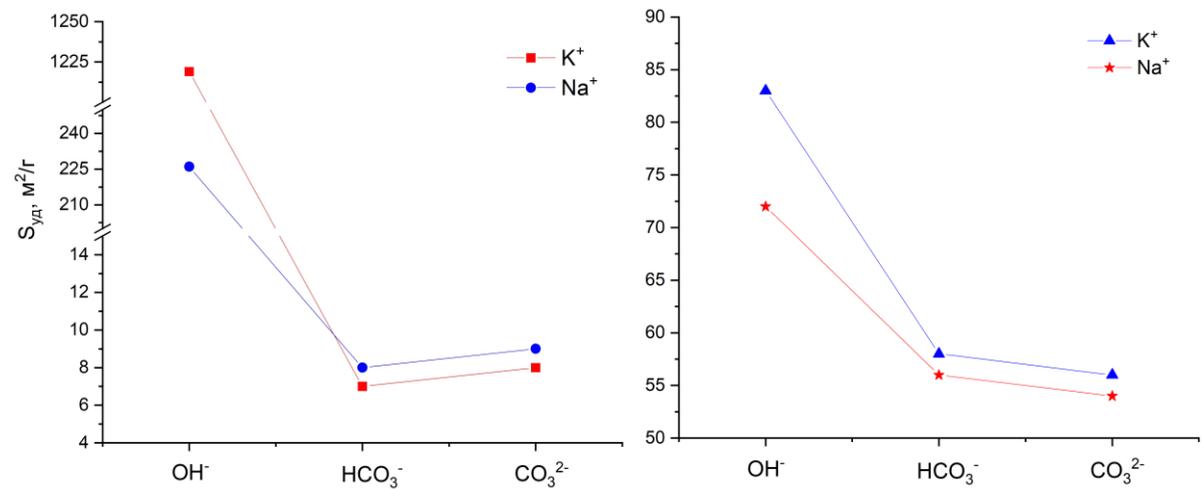


Рисунок 4 – Влияние активирующего агента на удельную площадь поверхности (а) и пористость (б) нефтяного кокса

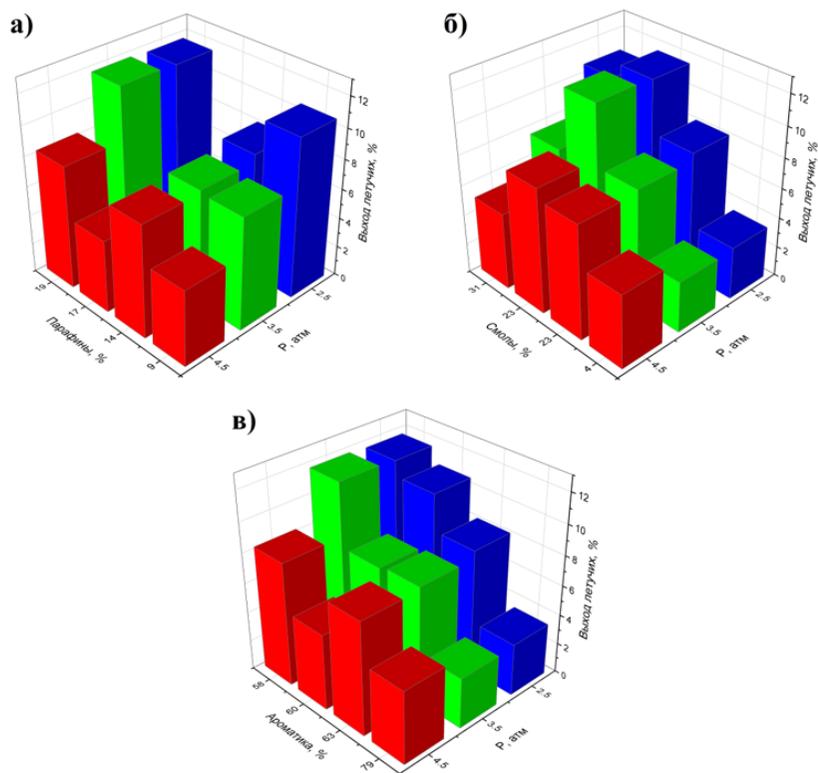
Таблица 1 - Удельная площадь поверхности и пористость нефтяных коксов

Сырье	Давление, атм	До активации		После активации	
		$S_{уд}$, м ² /г	Пористость, %	$S_{уд}$, м ² /г	Пористость, %
Гудрон (58 % ароматики)	2.5	6±1	52±1	1219±122	83±1
	3.5	2±1	53±1	999±100	79±1
	4.5	1±1	54±1	493±50	73±1
Асфальт (60 % ароматики)	2.5	5±1	48±1	1153±115	82±1
	3.5	3±1	53±1	925±92	81±1
	4.5	2±1	55±1	881±88	80±1
ТСС (63 % ароматики)	2.5	1±1	53±1	1036±104	80±1
	3.5	1±1	52±1	844±84	77±1
	4.5	1±1	51±1	1049±105	78±1
ТГК (79 % ароматики)	2.5	1±1	55±1	928±93	79±1
	3.5	1±1	55±1	356±36	75±1
	4.5	2±1	55±1	315±31	73±1

Таблица 2 – Микроэлементный состав нефтяного кокса (на 100 г кокса)

Сырье	Давление, атм	Содержание элемента, г		
		До активации		S
		S	K	
Гудрон	2.5	1.63±0.08	1.07±0.05	0.09±0.01
	3.5	1.85±0.09	1.19±0.06	0.08±0.01
	4.5	1.76±0.09	1.01±0.05	0.08±0.01
Асфальт	2.5	1.82±0.09	1.75±0.09	0.12±0.01
	3.5	1.78±0.09	2.04±0.10	0.13±0.01
	4.5	1.72±0.09	2.39±0.11	0.13±0.01
ТСС	2.5	0.24±0.01	0.78±0.04	0.02±0.01
	3.5	0.39±0.02	0.92±0.05	0.02±0.01
	4.5	0.25±0.01	0.79±0.04	0.02±0.01
ТГК	2.5	0.37±0.02	2.34±0.11	0.05±0.01
	3.5	0.45±0.02	2.59±0.12	0.04±0.01
	4.5	0.56±0.02	3.01±0.15	0.05±0.01

До активации



После активации

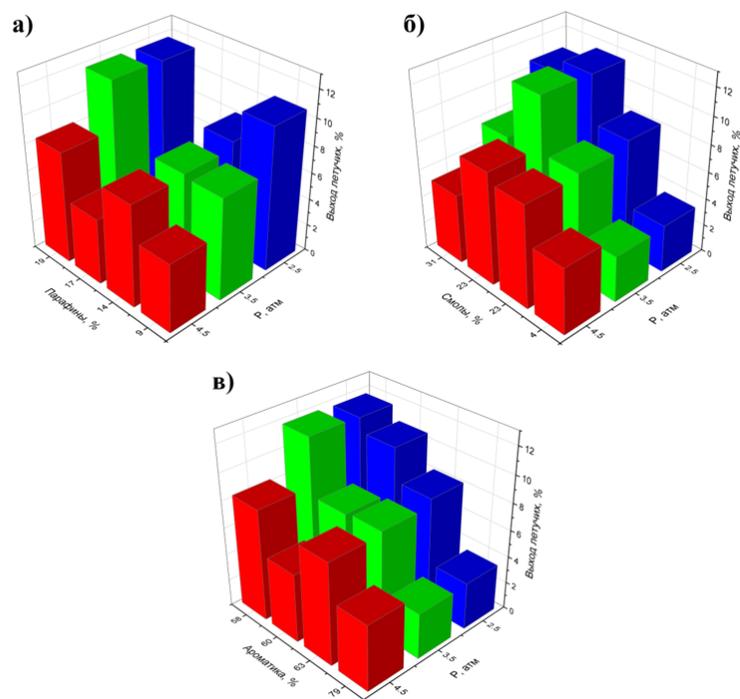


Рисунок 3 – Влияние состава сырья и давления замедленного коксования на выход летучих веществ нефтяного кока

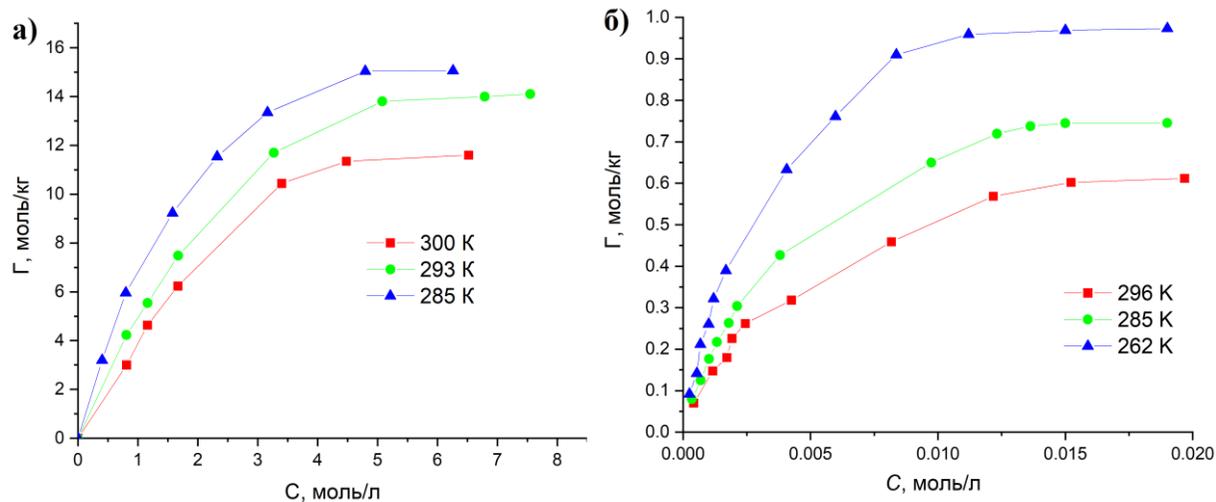


Рисунок 5 – Изотермы сорбции этанола (а) и CO₂ (б) на активированном нефтяном коксе

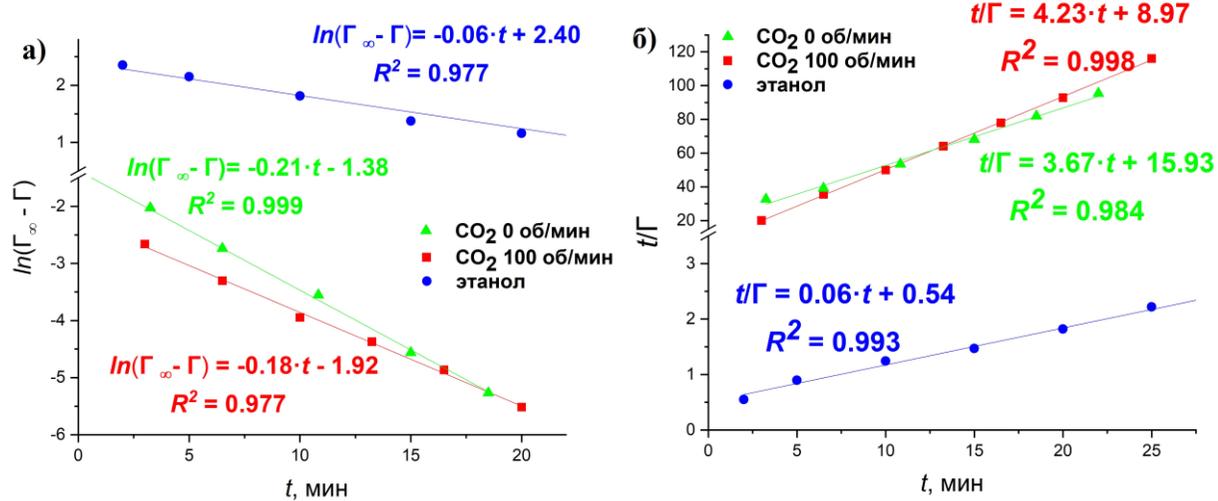


Рисунок 6 – Линейные формы моделей псевдо-первого (а) и псевдо-второго (б) порядков

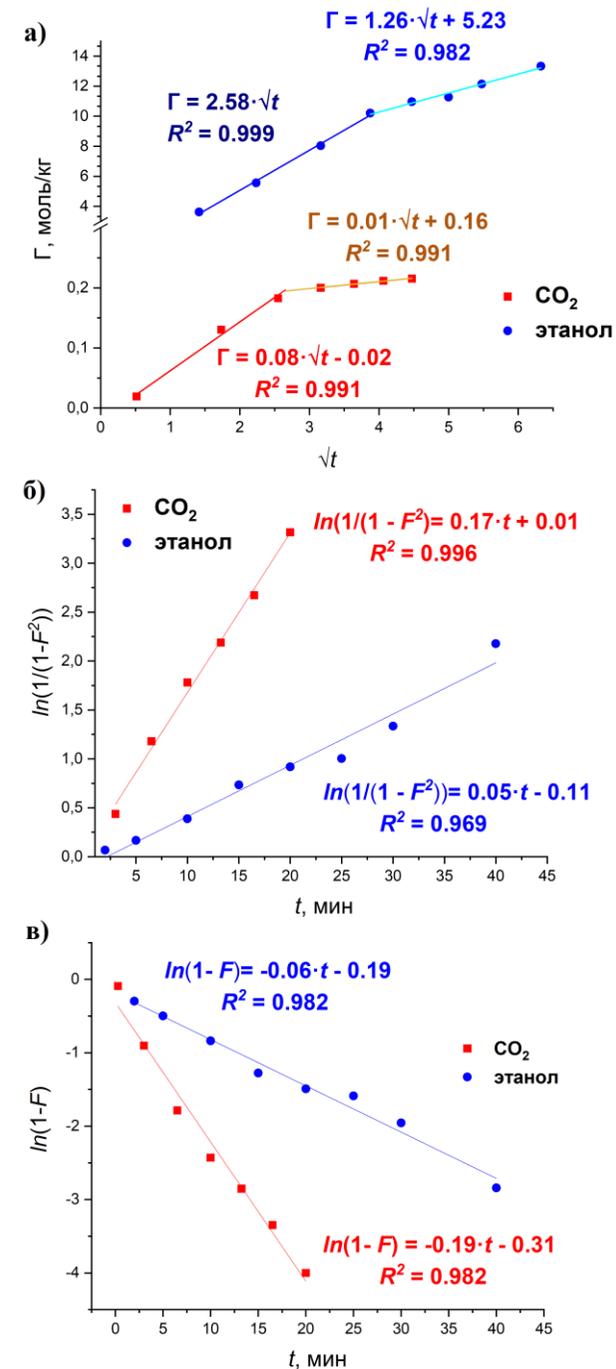


Рисунок 7 – Линейные формы моделей Вебера-Морриса (а), Вермюлена (б) и Бойда (в)

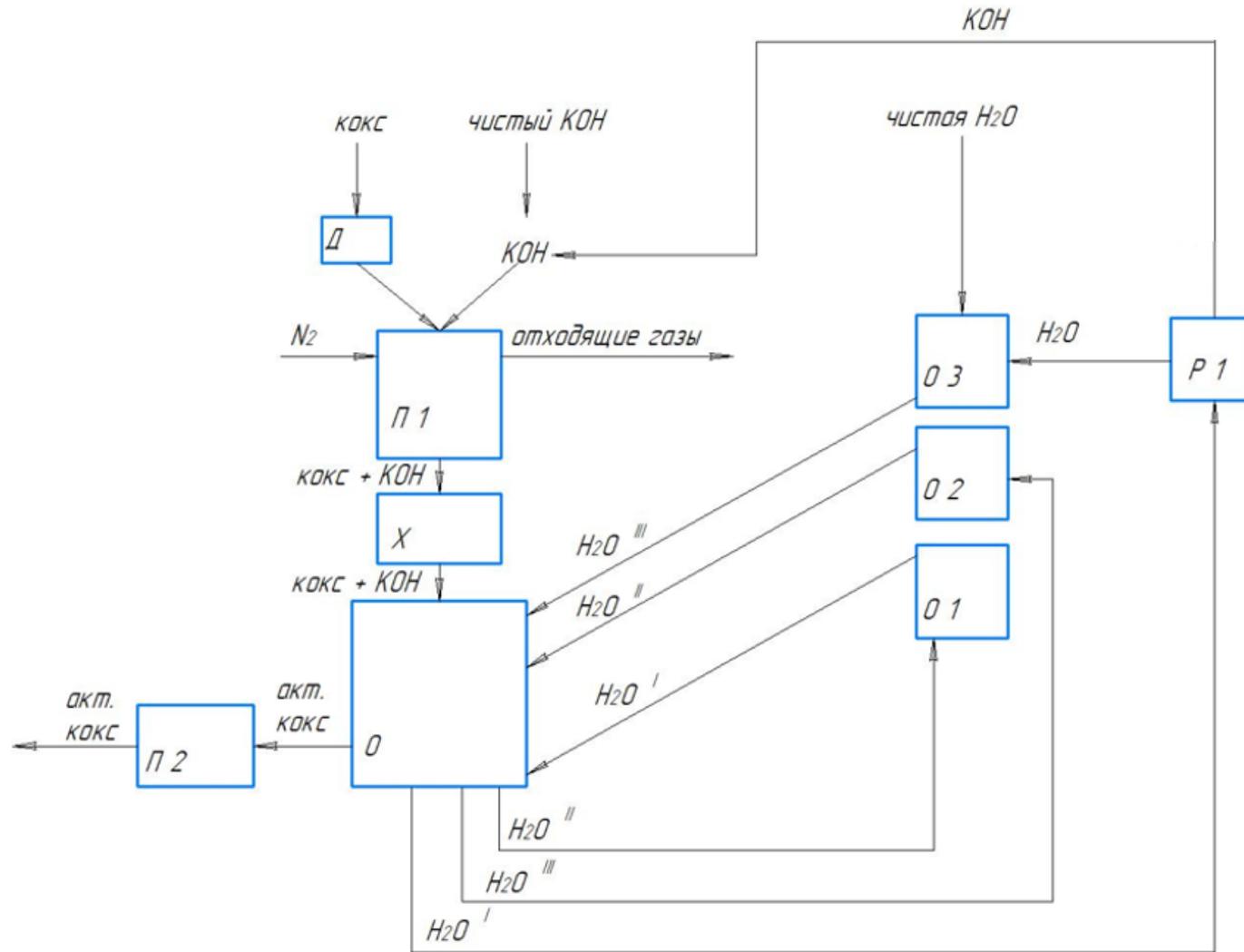


Рисунок 8 – Принципиальная схема процесса получения активированного нефтяного кокса, где П1, П2 – печи, О1, О2, О3– отстойники, О – блок промывки, - Р1 – регенератор, Х – блок охлаждения, Д – дробилка.