

УДК 665.777.4

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И МЕЗОПОР В НЕФТЯНОМ КОКСЕ

Н. А. СОВЕТНИКОВ

(Представлено: канд. техн. наук, доц. А. А. ЕРМАК)

Исследовано влияние процесса термической обработки нефтяного кокса в воздушной среде, на распределение в нем микро- и мезопор. Проведен сравнительный анализ распределения микро- и мезопор в исходном и активированном коксе.

Введение. Процессы массообмена в пористом теле определяются в значительной мере характеристиками содержащихся в нём пор. Объём и распределение пор по размерам даёт достаточно полное представление о пористой структуре адсорбента и позволяет определить возможные области его применения [1].

Традиционные методы расчета распределения пор по размерам основаны на моделях индивидуальных пор простейшей формы (цилиндрические с постоянным сечением тупиковые или открытые, щелевые и поры между элементами из регулярно упакованных сферических частиц).

Для расчета распределения объёма пор по размерам возможно использование как адсорбционной, так и десорбционной ветвей. Однако, как правило, расчёт распределения объёма пор по размерам ведётся по десорбционной ветви, поскольку независимо от преобладающей формы пор в материале, эта ветвь будет однозначно связана с капиллярной конденсацией [2].

Основная часть. Существуют различные методы расчета распределения объёма пор по размерам: метод Фостера, метод Пирса, метод Робертса, метод Брунауэра, Михаила и Бодора (MP метод) и другие. В настоящее время наиболее распространёнными методами расчёта распределения пор по размерам являются методы Баррета–Джойнера–Халенда (ВЖН) и Хорват–Кавазоэ (НК)

Метод ВЖН (Barrett-Joyner-Halenda) разработан 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 [3]. 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 [4]. 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.

Метод НК (Nagvath – Kawazoe), разработан в 1983 году. Метод НК позволяет рассчитывать распределение микропор по размерам при малых значениях относительного давления. В методе НК сначала оценивается размер пор, а затем рассчитывается соответствующее относительное давление. После этого 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 [5].

Метод DA (метод Дубинина–Астахова) имеет непосредственное отношение к теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) Дубинина, которая была разработана из-за особенностей адсорбции в микропорах – она протекает не на поверхности пор, а во всем объеме. Для описания адсорбции в микропорах Дубининым и Астаховым было предложено общее уравнение:

$$\ln A = \ln A_0 - \frac{R^* T^n}{E^n} \left(\ln \frac{p_s}{p} \right)^n,$$

где A – величина адсорбции, A_0 – максимальная величина адсорбции, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, при которой происходит адсорбция, E – потенциальная энергия адсорбции, p^s/p – относительное давление, n – параметр распределения, зависящий от структуры адсорбента [6].

Целью данной работы является изучение распределения микро- и мезопор в нефтяном коксе в исходном состоянии и после термической обработки в воздушной среде.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования используется нефтяной кокс, полученный на установке замедленного коксования нефтяных остатков в ОАО «Нафтан». При помощи анализатора BELSORP MAX производства компании MicrotracBEL Corp. были проведены процессы адсорбции азота и водяных паров исходными образцами кокса и образцами кокса, подвергшимися термообработке в воздушной среде.

Распределение микропор в исследуемом образце нефтяного кокса по методу НК при адсорбции азота и паров воды представлено на рисунке 1.

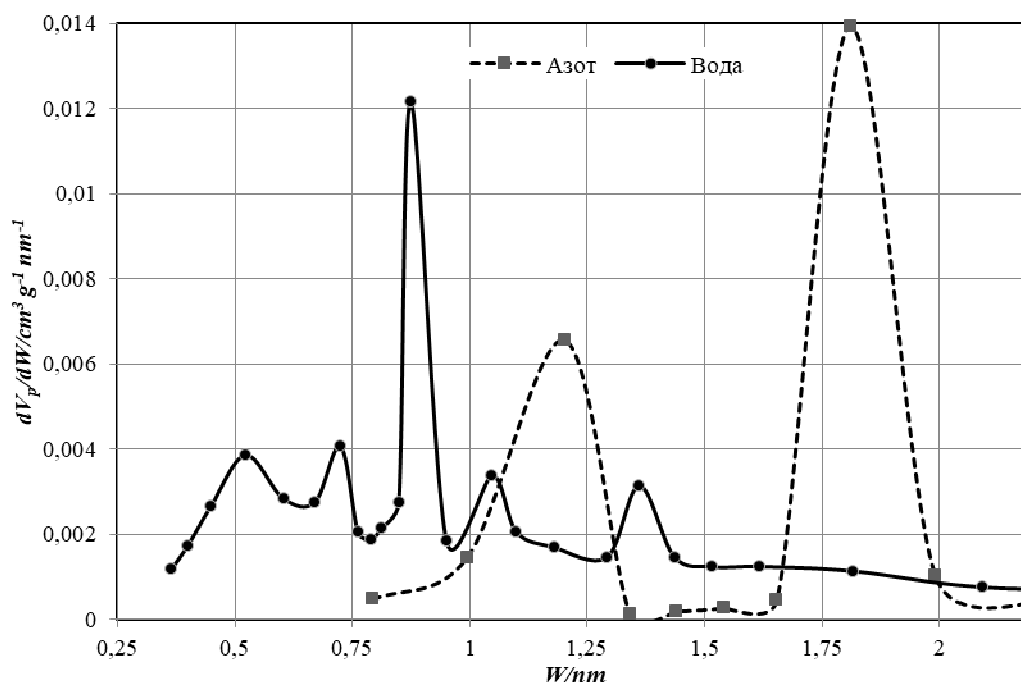


Рисунок 1. – Распределение микропор в образце исходного нефтяного кокса по методу НК при адсорбции азота и паров воды

Согласно рисунку, исходный кокс содержит незначительное количество микропор. Максимальный объем микропор при адсорбции паров воды соответствует диаметру около 0,8 нм (средний диаметр микропор по методу НК – 0,8282 нм), что отражено соответствующим пиком на кривой, поры остальных размеров распределены более равномерно. Сама кривая распределения микропор в нефтяном коксе при адсорбции паров воды смещена в сторону более мелких пор. Очевидно, это связано с особенностью свойств молекул адсорбтива. Так, молекулы паров воды меньше молекул азота. Следовательно, молекулы воды могут проникать в более мелкие поры (при адсорбции азота средний диаметр микропор по методу НК составил 1,1108 нм).

В таблице 1 представлены результаты адсорбции азота для образца кокса, подвергнутого термообработке в воздушной среде.

Таблица 1. – Сравнительные результаты анализа изотерм адсорбции образцов исходного и прокаленного при температурах 350 и 450 °С кокса при адсорбции жидкого азота при 77 К

| Показатели | Исходный кокс | Температура прокалки, °С | |
|--|---------------|--------------------------|--------|
| | | 350 | 450 |
| Средний диаметр микропор по методу НК, нм | 1,1108 | 0,9270 | 0,7075 |
| Суммарный объём микропор по методу НК, мм ³ /г | 3,945 | 53,302 | 43,777 |
| Удельная поверхность микропор по методу НК, мм ² /г | 7,1017 | 115,00 | 123,76 |
| Средний диаметр мезопор по методу ВЈН, нм | 2,9207 | 3,1376 | 3,1377 |
| Суммарный объём мезопор по методу ВЈН, мм ³ /г | 2,7202 | 9,3851 | 9,3845 |
| Удельная поверхность мезопор по методу ВЈН, м ² /г | 3,7255 | 11,964 | 11,963 |
| Потенциальная энергия адсорбции по методу DA, Дж/моль | 5,2745 | 9,0219 | 8,6077 |

Термическая обработка нефтяного кокса в воздушной среде приводит к изменению количества, содержащихся в нем микропор (рисунок 2).

Прокаленный кокс имеет существенно больший объем микропор. Как видно из кривой зависимости для прокаленного кокса при 350 °С, пиковый объем микропор соответствует диаметру пор около 0,6-0,7 нм и 1,1-1,25 нм.

В распределении микропор для прокаленного кокса при температуре 450 °С максимальный пиковый объем микропор соответствует диаметру пор около 0,5 нм, кроме того, имеется пик для объема в 2,5 раз меньше максимального, и соответствующий диаметру пор, равному 0,7 нм.

В ходе термической обработки кокса в его объёме увеличивается объём и средний размер мезопор (рисунок 4).

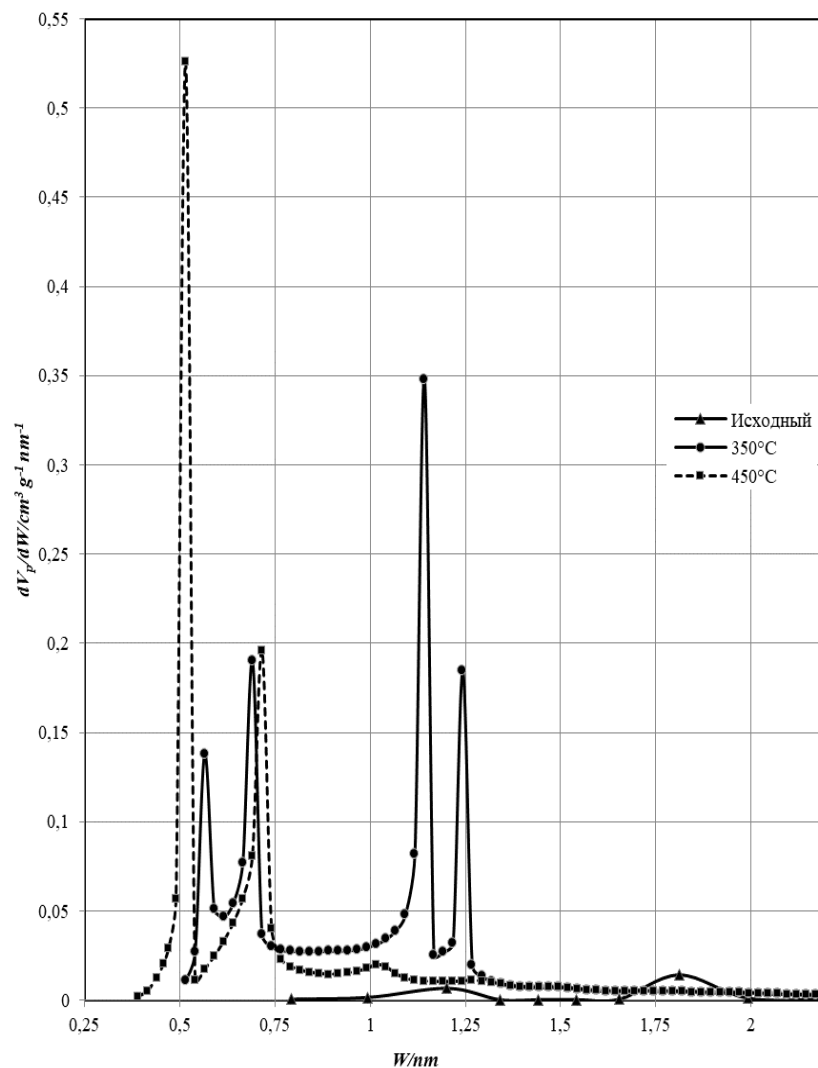


Рисунок 2. – Влияние термообработки кокса на распределение микропор по методу НК при адсорбции азота

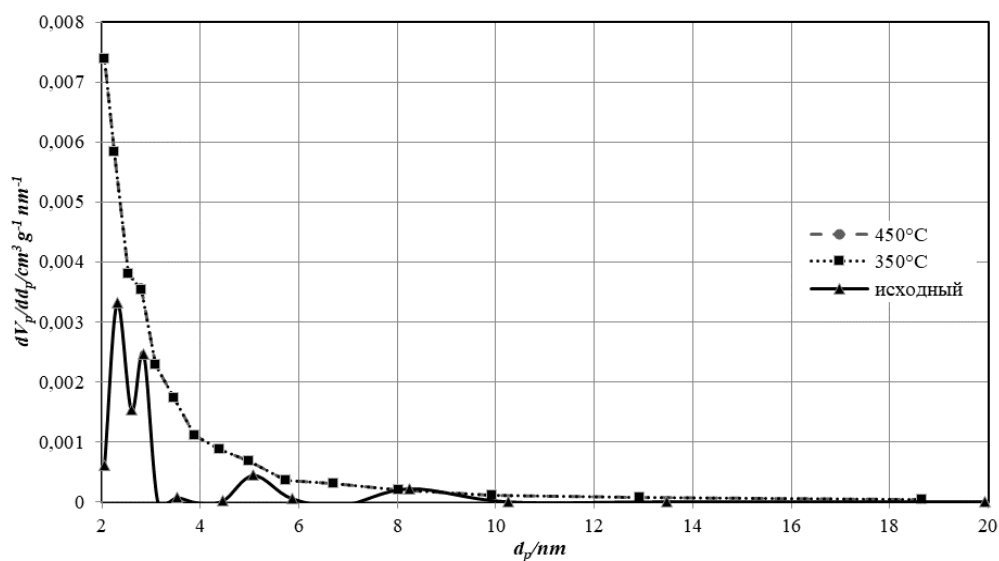


Рисунок 3. – Влияние термообработки кокса на распределение мезопор по методу ВДН при адсорбции азота (исходный кокс и после прокаливания при 350 и 450 °С 2 ч)

Основное количество мезопор в исследуемом образце нефтяного кокса имеют размер от 2 до 3 нм. Мезопор с размером более 10 нм в образце нефтяного кокса не обнаружено. Средний диаметр мезопор составляет 2,9207 нм. Удельная поверхность мезопор по методу ВЈН составила 3,7255 м²/г. Суммарный объем мезопор в нефтяном коксе равен 2,7202 мм³/г.

При термообработке кокса существенного увеличения содержания мезопор не происходит – суммарный объем мезопор увеличивается примерно в 3,5 раза, а кривые зависимости для обоих прокаленных коксов совпадают. Для исходного кокса распределение мезопор по размерам неравномерное, т.е. сначала преобладают мезопоры с наименьшим диаметром (2-3,5 нм), после чего количество мезопор с большими диаметрами резко уменьшается. Для прокаленного кокса, с увеличением диаметра мезопор их количество уменьшается – наибольший объем мезопор соответствует диаметру 2,4-2,5 нм, но в данном случае кривые имеют более плавный характер, т.е. изменение распределения пор происходит более плавно.

Вывод. Исходный кокс содержит незначительное количество микро- и мезопор. Термообработка кокса приводит к увеличению его удельной поверхности и пористости, при этом в основном образуются микропоры, образование мезопор происходит в значительно меньшей степени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жижкин, А. М. Распределение пор по размерам в тонкостенных изделиях из материала МР / А. М. Жижкин // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: труды МНТК / Самар. гос. аэрокосм. ун-т им. С. П. Королева; гл. ред. Е. В. Шахматов. – Самара: СГАУ, 2003. – Ч. 1. – С. 185-190.
2. Гаврилова Н. Н. Анализ пористой структуры на основе адсорбционных данных: учеб. пособие / Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 132 с.
3. Dombrowski, J.R. The Horvath–Kawazoe method revisited / R.J. Dombrowski, Ch.M. Lastoskie, D.R. Huduke // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – Vol. 187–188. – P. 23–39. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00618-5
4. 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
5. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
6. Дубинин, М.М. Адсорбция и пористость / М.М. Дубинин. – М.: Изд-во ВАНХЗ, 1972. – 128 с.