

УДК 665.777.4

DOI 10.52928/2070-1616-2023-48-2-101-107

**ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПОВЕРХНОСТИ
И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ НЕФТЯНОГО КОКСА
ПРИ ЕГО ПРОКАЛКЕ В ПРИСУТСТВИИ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ****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>**В.А. ЕМЕЛЬЯНОВА**ORCID <https://orcid.org/0000-0002-0507-0206>*(Полоцкий государственный университет имени Евфросинии Полоцкой)*

Изучено изменение характеристик поверхности и распределение пор в нефтяном коксе на стадии карбонизации при температуре 900 °С в присутствии гидроксида калия. Получены изотермы адсорбции и десорбции CO₂ при температуре 298 К образцов исходного и карбонизированного нефтяного кокса без и с добавкой гидроксида калия. Для анализа распределения пор по форме и размерам использован метод компьютерного моделирования GCMC (Grand Canonical Monte Carlo method). Выявлена закономерность изменения объема, удельной поверхности и распределения пор цилиндрической и щелевидной форм по размерам от количества гидроксида калия, вводимого перед стадией карбонизации в нефтяной кокс. Выявлена экстремальная зависимость изменения удельной поверхности и объема образующихся пор от содержания гидроксида калия в карбонизируемом коксе. Установлено, что при добавлении гидроксида калия менее 50% массовых происходит уменьшение содержащихся пор и снижение удельной поверхности карбонизированного кокса. При этом основной вклад в изменение величины удельной поверхности кокса вносят мезопоры щелевидной и цилиндрической форм, а также макропоры цилиндрической формы. Показано, что, изменяя количество вводимого гидроксида калия в нефтяной кокс перед его карбонизацией, можно регулировать распределение образующихся в нем пор по форме и размерам.

Ключевые слова: нефтяной кокс, карбонизированный кокс, добавка гидроксида калия, адсорбция диоксида углерода, изотермы адсорбции, характеристики поверхности кокса, метод моделирования Монте-Карло (GCMC), распределение пор цилиндрической и щелевидной форм.

Введение. Одной из основных стадий производства углеродных сорбентов является карбонизация исходного сырья с последующей его парогазовой активацией, что позволяет получать продукт с заданными характеристиками, в частности, удельной поверхностью, объемом и распределением пор по размерам. В зависимости от способов и условий воздействия на сырье его структура может быть подвержена контролируемой модификации, что является основой получения продукта с требуемыми свойствами и структурой¹.

Термическая обработка в инертной среде (карбонизация), широко применяемая в технологии получения активных углей, не позволяет создать условия для формирования первичной пористости у нефтяных коксов [1; 2]. Использование активных агентов, например, различных солей, кислот или щелочей, дает возможность при термообработке обеспечить формирование основы пористой структуры будущего активного угля. В исследованиях¹ [2] отмечается, что активированные угли с высокой удельной поверхностью могут быть получены активацией соединениями щелочных и щелочноземельных металлов. При этом наибольшая удельная поверхность достигается при использовании в качестве активирующего агента гидроксида калия^{2; 3} [3; 4]. Необходимое отношение щелочи к коксу составляет от 2/1 [4], и в процессе активации из кокса удаляется углерод, переходя в оксиды углерода при взаимодействии с парами воды, которые образуются при термическом разложении гидроксида калия, восстановлении диоксида углерода до монооксида углерода, образовании карбоната калия и его взаимодействии с углеродом¹.

Однако не изучен механизм формирования пористой структуры нефтяного кокса на стадии карбонизации в присутствии гидроксида калия. В частности, влияние количества вводимого при пропитке исходного нефтяного кокса гидроксидом калия на удельную поверхность карбонизированного продукта и распределение в нем пор по форме и размерам.

Исследовательская часть. В качестве объекта исследований использовался нефтяной кокс процесса замедленного коксования. Гранулометрический состав: менее 1,25 мм – 24,92% масс., от 1,0 до 1,25 мм – 30,10% масс., от 1,25 до 0,50 мм – 14,48% масс., от 0,5 до 2 мм – 30,5% масс. Микроструктура исследуемого

¹ Баширов И.И. Получение формованного углеродного адсорбента из нефтяного сырья методами паровой и щелочной активации: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. – Уфа, 2016. – 121 л.

² Чучалина И.А. Получение гранулированных активных углей с использованием в качестве связующих остаточных продуктов нефтепереработки и нефтехимии: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. – Пермь, 2018. – 169 л.

³ Тагиров М.А. Технология получения активированного углеродного материала на основе нефтяного кокса: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.07. – Уфа, 2014. – 110 л.

кокса оценивается в 4 баллах по ГОСТ 26132, что соответствует средневолокнистой структуре. Насыпная плотность – 782,25 кг/м³. Содержание летучих соединений по ГОСТ 55660 составляет 8,5% масс. Содержание серы, определенное на элементном анализаторе UNICUBE, составляет 4,1% масс.

Введение гидроксида калия в образцы кокса осуществлялось путем их пропитки расчетным количеством 60% масс. водного раствора КОН в течение 2 ч. Затем образцы высушивали при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы и подвергали карбонизации.

Карбонизация исходного кокса и образцов с различным содержанием КОН проводилась в закрытых крышковой тиглях в муфельной печи при температуре (900 ± 5) °С в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры образцы с добавкой КОН промывались на фильтре дистиллированной водой, затем разбавленным раствором серной кислоты до нейтральной реакции, а затем вновь дистиллированной водой для удаления солей сульфата калия. Промытые образцы сушили при температуре (105 ± 5) °С.

Изучение характеристик поверхности и распределения пор в исследуемых образцах кокса проводилось при помощи анализатора площади поверхности и распределения пор BELSOPR MAX. Перед проведением испытаний образцы подвергались сушке и дегазации под вакуумом при температуре 160 °С в течение часа. Далее были получены изотермы адсорбции и десорбции исследуемых образцов при температуре 298 К. В качестве адсорбтива использовался углекислый газ (рисунок 1).

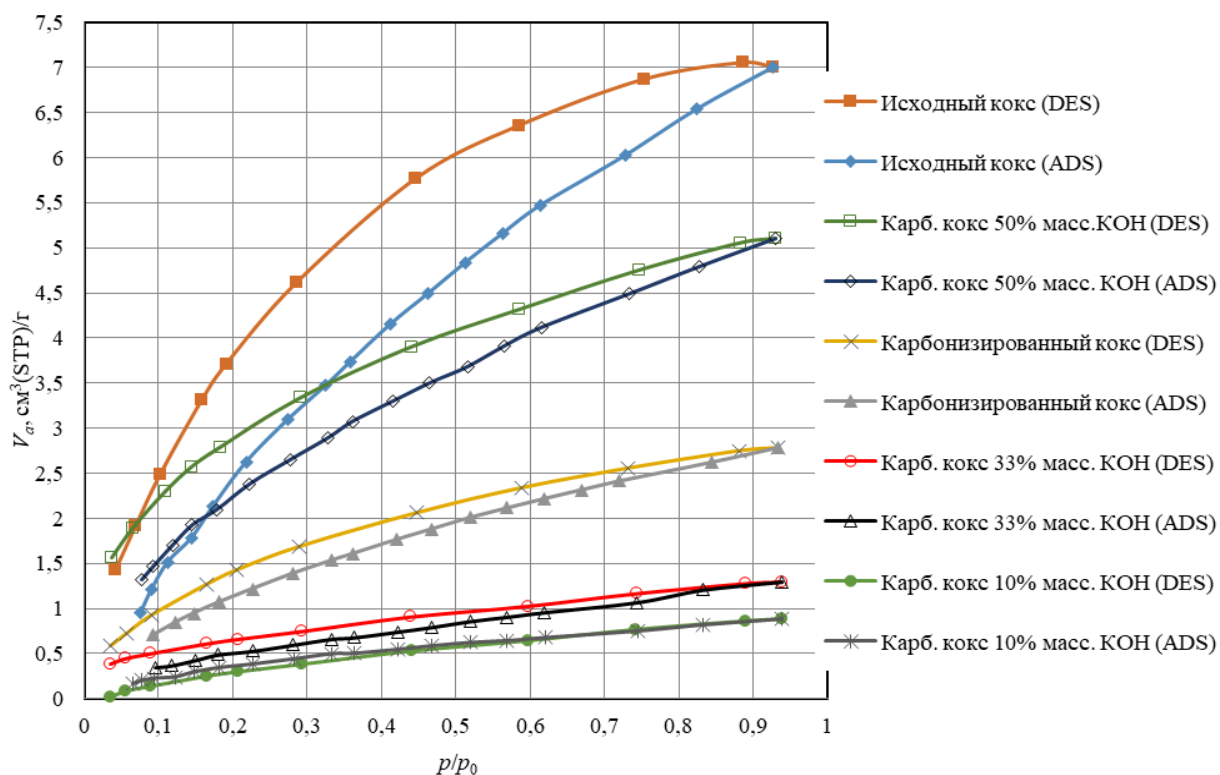


Рисунок 1. – Изотермы адсорбции (ADS) и десорбции (DES) CO₂ при температуре 298 К образцов исходного нефтяного кокса и карбонизированного нефтяного кокса без и с добавкой КОН

Полученные изотермы адсорбции/десорбции свидетельствуют об относительно слабом взаимодействии CO₂ с поверхностью исследуемых образцов. Это подтверждается величиной констант адсорбционного равновесия, т.е. отношения констант скоростей адсорбции и десорбции, характеризующих прочность связи молекул адсорбируемого вещества с поверхностью адсорбента. При карбонизации исходного кокса, а также при введении в кокс перед стадией карбонизации КОН константа адсорбционного равновесия возрастает (таблица 1), что свидетельствует об усилении взаимодействия CO₂ с поверхностью карбонизированных образцов от 1,8 до 2,5 раза по сравнению с поверхностью исходного кокса. Характеристическая энергия адсорбции CO₂, определенная по методу Дубинина–Астахова, у образцов карбонизированного кокса также выше, чем у исходного кокса (таблица 1).

Величина V_a , равная объему адсорбированного CO₂ при стандартных условиях на 1 г адсорбента, говорит об относительно низкой пористости исследуемых образцов. В ходе карбонизации суммарный объем пор, определенный по методу ВЕТ относительно исходного кокса, снижается более чем в 2,5 раза. Добавка в образец кокса перед карбонизацией КОН в количестве менее 33% масс. приводит к еще большему снижению суммарного объема пор. Так, при добавлении к исходному коксу 10% масс. КОН данный показатель снизился относительно исходного кокса в 8 раз, а относительно карбонизированного исходного кокса более чем в 3 раза. При этом с повышением содержания КОН в образце до 50% масс. суммарный объем пор превысил их объем в исходном карбонизированном коксе в 1,8 раза. Следовательно, количество вводимого в исходный нефтяной

кокс в процессе его пропитки КОН при определенных концентрациях может как увеличивать, так и уменьшать пористость кокса на стадии его карбонизации.

Очевидно, что при этом будет изменяться и удельная поверхность образцов карбонизированного нефтяного кокса, а также, что наиболее важно, распределение в нем пор по форме и размеру, что неизбежно повлияет на структуру получаемого сорбента при проведении стадии активации. Характеристики поверхности и распределения пор в образцах исходного, карбонизированного кокса и кокса с добавлением КОН приведены в таблице 1. Данные получены путем обработки изотерм адсорбции при помощи аналитического программного обеспечения BELMaster™ компании MicrotracBEL Corp. (Япония).

Таблица 1. – Характеристики поверхности и пор образцов нефтяного кокса (адсорбтив СО₂ при температуре 298 К)

| Показатель | Значение для образцов | | | | |
|---|-----------------------|---|---------|---------|---------|
| | исходный кокс | кокс после карбонизации при содержании КОН, % масс. | | | |
| | | 0 | 10 | 33 | 50 |
| Удельная площадь поверхности по методу ВЕТ, м ² /г | 17,715 | 6,4927 | 2,0700 | 2,6498 | 11,99 |
| Суммарный объем пор по методу ВЕТ, мм ³ /г | 19,274 | 7,6654 | 2,4350 | 3,5690 | 14,0450 |
| Средний диаметр пор по методу ВЕТ, нм | 4,3520 | 4,7224 | 4,7054 | 5,3868 | 4,6858 |
| Удельная площадь поверхности по методу Ленгмюра, м ² /г | 84,533 | 24,282 | 7,230 | 11,037 | 39,819 |
| Константа адсорбционного равновесия – отношение констант скорости адсорбции/десорбции | 0,00978 | 0,01868 | 0,02057 | 0,01749 | 0,02501 |
| Потенциальная энергия адсорбции по методу ДА (метод Дубинина-Астахова), Дж/моль | 3,1974 | 4,1742 | 4,0795 | 4,3013 | 4,6197 |
| Суммарный объем пор щелевидной формы по методу GCMC, мм ³ /г, в т.ч. | 30,641 | 7,516 | 4,013 | 5,061 | 14,332 |
| – микропоры | 5,894 | 3,259 | 1,002 | 1,139 | 6,129 |
| – мезопоры | 24,747 | 4,257 | 3,011 | 3,922 | 8,203 |
| Суммарный объем пор цилиндрической формы по методу GCMC, мм ³ /г, в т.ч. | 63,48 | 24,69 | 6,90 | 7,99 | 41,96 |
| – микропоры | 2,10 | 1,86 | 0,64 | 1,01 | 4,40 |
| – мезопоры | 7,54 | 2,15 | 0,83 | 1,51 | 3,80 |
| – макропоры | 53,84 | 20,68 | 5,43 | 5,47 | 33,76 |
| Суммарная удельная площадь поверхность пор щелевидной формы по методу GCMC, м ² /г, в т.ч. | 11,929 | 6,6383 | 1,8933 | 2,8145 | 12,8890 |
| – микропоры | 6,688 | 4,5944 | 1,4465 | 1,8917 | 9,5541 |
| – мезопоры | 5,241 | 2,0439 | 0,4468 | 0,9228 | 3,3349 |
| Суммарная удельная площадь поверхность пор цилиндрической формы по методу GCMC, м ² /г, в т.ч. | 13,4030 | 7,7487 | 2,3101 | 3,5564 | 16,364 |
| – микропоры | 4,0853 | 4,6775 | 1,4008 | 2,4098 | 11,2340 |
| – мезопоры | 8,0497 | 2,4276 | 0,7996 | 0,9963 | 4,0370 |
| – макропоры | 1,2680 | 0,6436 | 0,1097 | 0,1503 | 1,0930 |

Анализ полученных результатов показал, что удельная площадь поверхности нефтяного кокса по методу ВЕТ в ходе карбонизации снижается в 2,7 раза. При введении в кокс перед карбонизацией путем пропитки до 33% масс. КОН значение данного показателя снижается еще в большей степени, что свидетельствует о том, что в процессе карбонизации нефтяного кокса в присутствии относительно небольшого количества КОН происходит уменьшение содержащихся в нем пор. При повышении содержания КОН в коксе до 50% масс. удельная поверхность кокса по методу ВЕТ в процессе карбонизации начинает увеличиваться. Аналогичная закономерность наблюдается и при оценке мономолекулярной адсорбции СО₂ образцами исследуемого кокса по методу Ленгмюра.

Средний диаметр пор, определенный по методу ВЕТ, увеличивается, что свидетельствует об изменении их распределения по размерам при карбонизации кокса как без, так и с добавлением КОН.

Для анализа распределения пор по размерам был использован метод компьютерного моделирования GCMC (Grand Canonical Monte Carlo method), в котором точно решается строгая молекулярно-уровневая модель адсорбции, основанная на выбранной модели формы пор [5–7]. Данный метод позволяет путем анализа изотерм адсорбции СО₂ при 298 К проводить оценку распределения пор щелевидной и цилиндрической форм в графитизированных углеродных материалах во всем диапазоне размеров от микро- до макропор. Согласно классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), к микропорам относятся поры с диаметром менее 2 нм, к мезопорам с диаметром от 2 до 50 нм и к макропорам с диаметром 50 и более нм.

При использовании метода GCMC установлено, что в исследуемых образцах присутствуют микро-, мезо- и макропоры цилиндрической формы и микро- и мезопоры щелевидной формы. Распределение пор цилиндрической и щелевидной форм в образце исходного нефтяного кокса и влияние добавки КОН на изменение распределение пор в образцах карбонизированного нефтяного кокса представлено на рисунках 2 и 3.

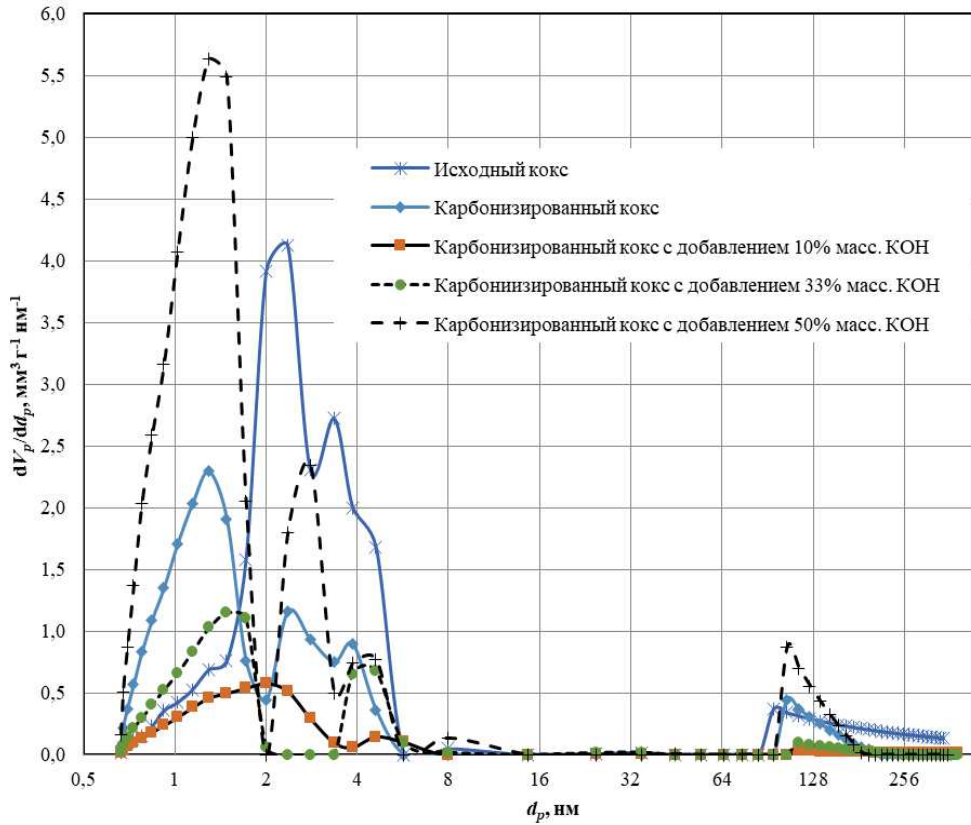


Рисунок 2. – Распределение пор цилиндрической формы в образце исходного нефтяного кокса и влияние добавки КОН на изменение распределение пор цилиндрической формы в образцах карбонизированного нефтяного кокса (метод GCMC)

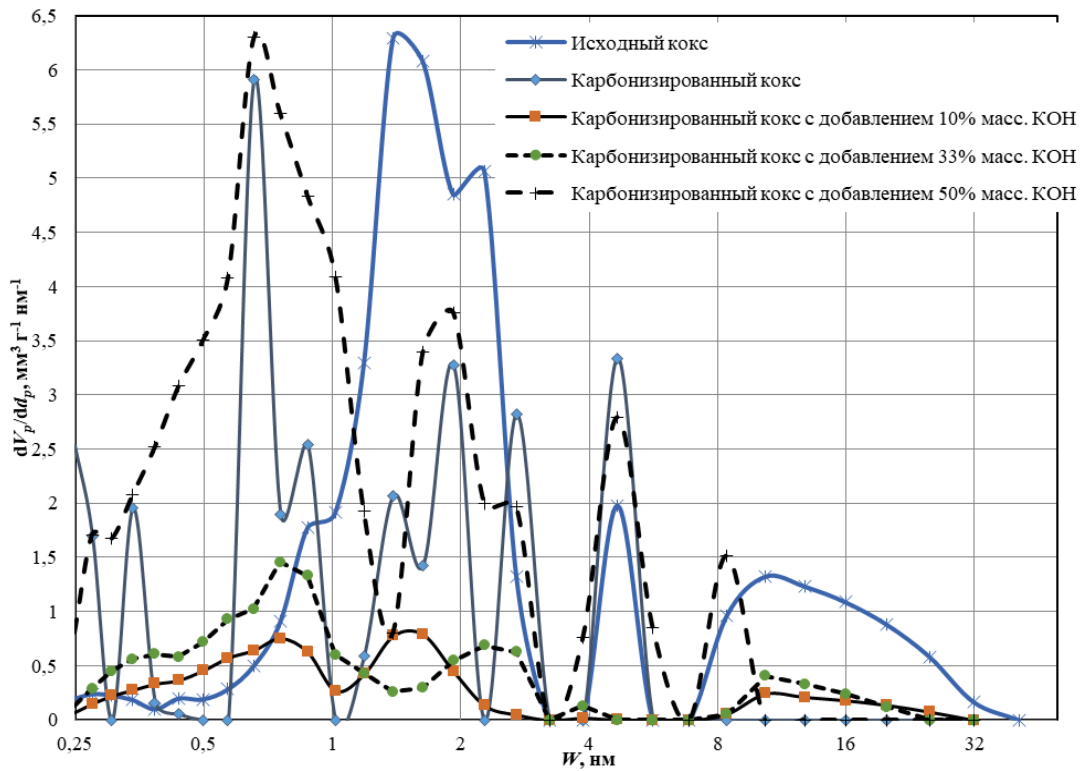


Рисунок 3. – Распределение пор шелевидной формы в образце исходного нефтяного кокса и влияние добавки КОН на изменение распределение пор шелевидной формы в образцах карбонизированного нефтяного кокса (метод GCMC)

При карбонизации нефтяного кокса суммарный объем в нем пор щелевидной и цилиндрической форм снижается соответственно в 4,1 и 2,6 раза (см. таблицу 1). При этом наибольшее уменьшение объема мезопор в 5,8 раза щелевидной формы и в 3,5 раза цилиндрической формы. Объем микропор щелевидной формы снижается на 44,7%, а цилиндрической формы – на 11,4%. Объем макропор цилиндрической формы в процессе карбонизации исходного кокса снижается в 2,6 раза. Аналогичные тенденции наблюдаются и в изменениях удельной площади поверхности пор. Однако данный показатель у микропор цилиндрической формы при карбонизации увеличивается на 0,5922 м²/г, или 14,5%. При этом формируются микропоры цилиндрической формы с меньшим средним диаметром (см. рисунок 2). При карбонизации кокса также происходит формирование микропор щелевидной формы с меньшей средней шириной, чем в исходном коксе (см. рисунок 3). При этом микропор щелевидной формы по объему образуется больше, чем микропор цилиндрической формы.

После пропитки нефтяного кокса раствором КОН в результате его карбонизации наблюдаются следующие закономерности. Добавление 10% масс. КОН к нефтяному коксу после его карбонизации приводит к значительному уменьшению объема и удельной поверхности всех видов пор как относительно исходного нефтяного кокса, так и карбонизированного кокса без добавления КОН. Суммарный объем пор щелевидной формы относительно исходного и карбонизированного кокса уменьшается соответственно в 7,6 и 1,3 раза, а их удельная поверхность в 6,3 и 3,5 раза. Объем пор цилиндрической формы при добавлении 10% масс. КОН уменьшается в большей степени – в 9,2 и 3,6 раза. При этом суммарная удельная площадь поверхности всех видов пор снижается в 5,8 и 3,3 раза. Основной вклад в изменение величины удельной поверхности вносят мезопоры щелевидной и цилиндрической форм, а также макропоры цилиндрической формы (рисунок 4).

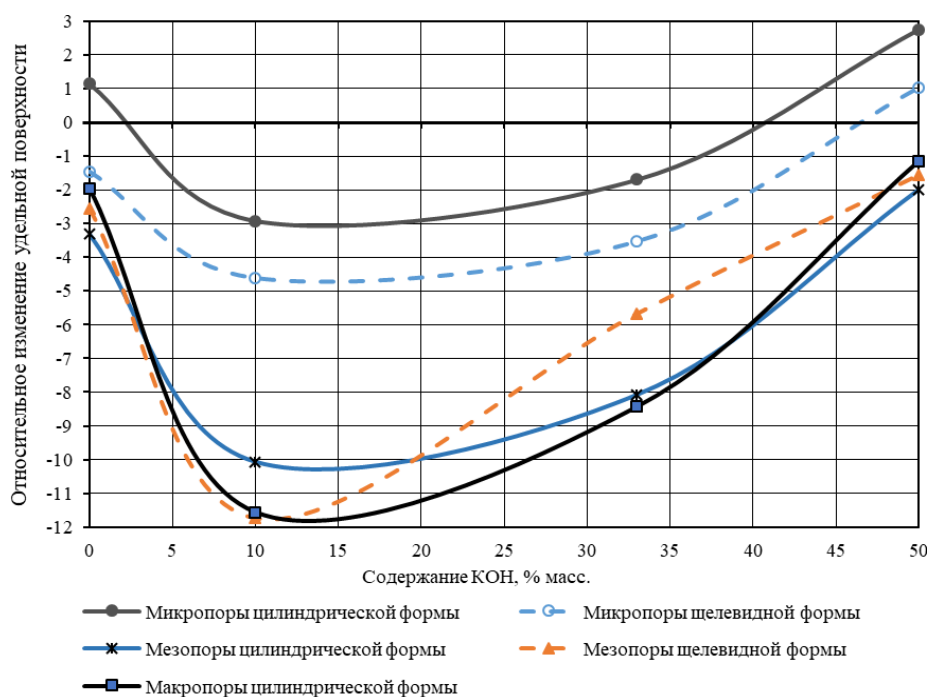


Рисунок 4. – Влияние содержания КОН в исходном коксе перед его карбонизацией на относительное изменение удельной поверхности пор

С увеличением содержания КОН в коксе изменение поверхности пор всех видов уменьшается. При содержании КОН 50% масс. площадь щелевидных и цилиндрических микропор становится больше, чем у карбонизированного кокса без добавления КОН, а изменение площади мезо- и макропор становится приблизительно одинаковым.

Анализ влияния добавки КОН в исходный нефтяной кокс перед его карбонизацией показал, что при повышении содержания КОН до 50% масс. наблюдается формирование мезопор цилиндрической и щелевидной форм с диаметром и шириной от 2 до 8 нм. Без добавления КОН в процессе карбонизации в коксе присутствуют мезопоры указанной вышеупомянутых форм с размером до 4,6 нм.

В исходном коксе присутствуют макропоры цилиндрической формы с размером от 95 до 345 нм. При его карбонизации диаметр макропор находится в пределах от 105 до 205 нм. Добавление небольшого количества КОН способствует практически полному удалению макропор, а затем при повышении содержания КОН до 50% масс. формируются макропоры с диаметром от 105 до 185 нм.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о наличии экстремальной зависимости изменения удельной поверхности и объема образующихся пор от содержания гидроксида калия в карбонизируемом коксе. При добавлении гидроксида калия менее 50% масс. происходит уменьшение содержащихся пор и снижение удельной поверхности карбонизированного кокса. При этом основной вклад в изменение величины удельной поверхности кокса вносят мезопоры щелевидной и цилиндрической форм, а также макропоры цилиндрической формы. Таким образом, изменяя количество вводимого гидроксида калия в нефтяной кокс перед его карбонизацией, можно регулировать распределение образующихся в нем пор по форме и размерам, что позволит получать углеродные сорбенты на основе нефтяного кокса с заданными характеристиками. Например, при прокатке нефтяного кокса в присутствии небольшого количества гидроксида калия может быть получен непокрытый углеродный адсорбент, который потенциально может найти применение в хроматографическом анализе смеси изомеров органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Южно Д.С., Ермак А.А., Сябарева Е.В. Изучение свойств прокаленного нефтяного кокса, полученного из дистиллятного и остаточного сырья // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром-сть. Приклад. науки. – 2022. – № 10(46). – С. 110–114.
2. Исследование возможности переработки нефтяного кокса с повышенным содержанием летучих веществ в углеродные сорбенты / Е.А. Фарберова, А.С. Максимов, Е.А. Тиньгаева и др. // Изв. высш. учеб. заведений. Сер. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64, Вып. 4. – С. 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331
3. Влияние характеристик связующих на параметры пористой структуры гранулированных активных углей на базе нефтяных коксов / В.А. Стрелков, А.С. Ширкунов, В.Г. Рябов и др. // Вестн. Перм. нац. исследоват. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология. – 2021. – № 1. – С. 66–81. DOI: 10.15593/2224-9400/2021.1.06
4. Кугатов П.В., Жирнов Б.С. Формованный углеродный адсорбент на основе активированного гидроксидом калия нефтяного кокса // Химия и технология топлив и масел. – 2020. – № 3. – С. 22–25
5. Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials / Eds.: C. Richard A. Catlow, Veronique Van Speybroeck and Rutger A. van Santen. – London, UK: Elsevier, 2017. – 370 p. DOI: 10.1016/C2015-0-04040-0
6. Adsorption equilibrium of polar/non-polar mixtures on MCM-41: experiments and Monte Carlo simulation / J.-H. Yun, Y. He, M. Otero et al. // Studies in Surface Science and Catalysis. Characterization of Porous Solids VI. – 2002. – Vol. 144. – P. 685–692. DOI: 10.1016/S0167-2991(02)80197-5
7. Monte Carlo Simulation and Experimental Studies of CO₂, CH₄ and Their Mixture Capture in Porous Carbons / P. Kohmucan, W. Inthomya, A. Wongkoblap et al. // Molecules. – 2021. – Vol. 26, Iss. 9. – 2413. DOI: 10.3390/molecules26092413

REFERENCES

1. Yukhno, D.S., Ermak, A.A. & Syubareva, E.V. (2022). Izuchenie svoystv prokalennogo neftyanogo koksa, poluchennogo iz distillyatnogo i ostatochnogo syr'ya [Study of the properties of calcined petroleum coke obtained from distillate and residual raw materials]. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya B. Promyshlennost'. Prikladnye nauki [Bulletin of the Polotsk State University. Series B. Industry. Applied Science]*, 10(46), 110–114. (In Russ., abstr. in Engl.)
2. Farberova, E.A., Maksimov, A.S., Tin'gaeva, E.A., Shirkunov, A.S., Ryabov, V.G. & Strelkov, V.A. (2021). Issledovanie vozmozhnosti pererabotki neftyanogo koksa s povyshennym soderzhaniam letuchikh ve-shchestv v uglerodnye sorbenty [Investigation of the possibility of processing petroleum coke with a high content of volatile substances into carbon sorbents]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Seriya «Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya» [News of higher educational institutions. Series “Chemistry and Chemical Technology”]*, 64(4), 92–99. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6331 (In Russ., abstr. in Engl.)
3. Strelkov, V.A., Shirkunov, A.S., Ryabov, V.G., Chuchalina, A.D., Shneider, A.V., Lokteev, D.V. & Kifel', N.D. (2021). Vliyanie kharakteristik svyazuyushchikh na parametry poristoi struktury granulirovannykh aktivnykh uglei na baze neftyanykh koksov [Influence of characteristics of binders on the parameters of the porous structure of granulated active carbons based on petroleum cokes]. *Vestnik Permskogo natsional'nogo issledova-tel'skogo politekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya [Bulletin of the Perm National Research Polytechnic University. Chemical technology and biotechnology]*, (1), 66–81. DOI: 10.15593/2224-9400/2021.1.06 (In Russ., abstr. in Engl.)
4. Kugatov, P.V. & Zhirnov, B.S. (2020). Formovannyi uglerodnyi adsorbent na osnove aktivirovannogo gidroksidom kaliya neftyanogo koksa [Molded carbon adsorbent based on potassium hydroxide-activated petroleum coke]. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel [Chemistry and technology of fuels and oils]*, (3), 22–25. (In Russ., abstr. in Engl.)
5. Catlow, C. Richard A. (Ed.), Van Speybroeck, Veronique (Ed.) & Van Santen, Rutger A. (Ed.). (2017). *Modelling and Simulation in the Science of Micro- and Meso-Porous Materials*. London, UK: Elsevier. DOI: 10.1016/C2015-0-04040-0
6. Yun, J.-H., He, Y., Otero, M., Düren, T. & Seaton, N. A. (2002). Adsorption equilibrium of polar/non-polar mixtures on MCM-41: experiments and Monte Carlo simulation. *Studies in Surface Science and Catalysis. Characterization of Porous Solids VI*, (144), 685–692. DOI: 10.1016/S0167-2991(02)80197-5 (In Engl.)
7. Kohmucan, P., Inthomya, W., Wongkoblap, A. & Tangsatitkulchai, C. (2021). Monte Carlo Simulation and Experimental Studies of CO₂, CH₄ and Their Mixture Capture in Porous Carbons. *Molecules*, 26(9), 2413. DOI: 10.3390/molecules26092413 (In Engl.)

Поступила 24.02.2023

**CHANGES OF SURFACE CHARACTERISTICS
AND PORE SIZE DISTRIBUTION OF PETROLEUM COKE
DURING ITS CALCINATION IN THE PRESENCE OF POTASSIUM HYDROXIDE**

D. YUKHNO, A. YERMAK, V. YEMELYANOVA
(*Euphrosyne Polotskaya State University of Polotsk*)

Change of surface properties and pore distribution in petroleum coke at carbonization stage at 900 °C in presence of potassium hydroxide has been studied. CO₂ adsorption and desorption isotherms at 298 K have been obtained for samples of raw and carbonized petroleum coke without and with potassium hydroxide addition. For pore shape and size distribution analysis GCMC (Grand Canonical Monte Carlo) computer simulation method has been used. Regularity of changes in volume, specific surface area and distribution of cylindrical and slit-shaped pores depending on the amount of potassium hydroxide added prior to carbonization stage in petroleum coke has been revealed. Extreme dependence of change in specific surface area and pore volume on potassium hydroxide content in carbonized coke has been identified. It has been found that addition of potassium hydroxide of less than 50% wt. reduces pore quantity and specific surface area of carbonized coke. The main contribution to the coke specific surface area is made by slit-shaped and cylindrical mesopores, as well as cylindrical macropores. It has been shown that by varying the amount of potassium hydroxide added to petroleum coke prior to its carbonization it is possible to regulate the formed pores distribution in terms of shape and size.

Keywords: *delayed coking coke, carbonized coke, calcium hydroxide additive, carbon dioxide adsorption, adsorption isotherms, coke surface characteristics, Grand Canonical Monte Carlo method, distribution of cylindrical and slit-shaped pores.*