

УДК 662.749.33

Ковалев Родион Юрьевич, научный сотрудник, к.ф.-м.н., (Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово)

Kovalev Rodion Yuryevich, Researcher, Ph.D., (Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB RAS, Kemerovo)

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

OVERVIEW OF MODERN TECHNOLOGIES FOR PRODUCING OIL PITCHES

Аннотация. В данной работе рассмотрены различные технологии получения пеков из нефтяного сырья. Рассмотрены технологии получения мезофазного пека из изотропного нефтяного пека и из тяжелой смолы пиролиза. Также рассмотрены технологии по получению нефтекаменноугольных пеков связующих.

Annotation. In this paper, various technologies for producing pitches from petroleum raw materials are considered. Technologies for the production of mesophase pitch from isotropic petroleum pitch and from heavy pyrolysis resin are considered. Technologies for the production of petroleum-coal pitches of binders are also considered.

Введение. Проблема получения пека нефтяного сырья, является актуальной в нынешнее время. Пек – является эффективным сырьем для получения функциональных материалов, а именно углеродных волокон. Углеродные волокна имеют широкое применение в качестве армирующего компонента для углерод-углеродных композитов. Согласно [1], углеродные волокна имеют модуль Юнга $E = 200\text{—}450$ ГПа и предел прочности $2\text{—}3,5$ ГПа. В работах [2], экспериментально показана возможность получения пековых волокон методом термообработки нефтяного пека. Пеки с температурой размягчения $T_p = 170\text{—}220$ °С в температурном интервале $220\text{—}300$ °С способны образовывать из расплава непрерывные нити диаметром $8\text{—}42$ мкм и стабильно формируются при максимальной скорости вытягивания нити $6,5\text{--}10,6$ м/с [2].

В данной работе приведены результаты работ по получению мезофазных пеков из нефтяного сырья. Согласно [3-4], структура каменноугольного пека, представляет собой коллоидно-дисперсную систему. Мицеллы, состоят из α -фракции и образуют дисперсную фазу, а γ - и β -компоненты являются дисперсионной средой.

Из результатов исследований, приведенных в работе [4], можно прийти к выводу, что пек можно охарактеризовать как твердый изотропный

раствор с содержанием дисперсных частиц в виде мезофазных сфер. Мезофаза является следствием появления и роста вторичной α_1 -фракции в пеке [5-6]. Согласно исследованиям авторов, в работе [7], появление мезофазы в пеках из нефтепродуктов связано с накоплением α_2 -фракции до 20-30%. Было установлено, что появление зародышей мезофазы, протекало с энергией активации ~ 25 кДж/моль [7].

Технологии получения мезофазных пеков из нефтяного сырья (Обзор).

В работе [7], для получения мезофазного продукта, был выбран анизотропный пек, полученный при температуре 340°C , в течении трех часов из тяжелой смолы пиролиза и остатков нефтепродуктов. Для получения мезофазного продукта, пек термостатировали при температурах от 440 до 460°C [7].

В работе [8], показана возможность получения нефтяных пеков методом термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза. Было установлено, что повышение давления до $1,0$ МПа на стадии изотермической выдержки позволяет увеличить выход пека и не влияет на его качество [8].

В работе [9], пек очищали от нерастворимых веществ (α -фракции), далее, растворимую часть вместе с растворителем термостатировали при $T=350-400^\circ\text{C}$. Затем после барботирования при $330-380^\circ\text{C}$ получали пек со 100%-ым содержанием мезофаз [9].

В работе [10], изотропный нефтяной пек, термообработывали при $350-450^\circ\text{C}$ в течение 5-20 часов, далее для отделения изотропной части производили экстракцию с помощью бензина (соотношение бензин-пек 6:1).

В работе [11], получен пек с содержанием мезофазы 83%, из нефтяного пека при изотермической выдержки пека с дистиллятом 1:1 при температуре 400°C , с барботированием природным газом при $T=350^\circ\text{C}$ в течении 50 ч.

В работе [12], изотропный пек (полученного из смолы пиролиза) с добавлением дистиллятной фракции, полученной при термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза термостатировали при температурах $375, 400, 425^\circ\text{C}$, с отгонкой легких компонентов с помощью вакуумного насоса [12]. При выдержке пека (с добавлением фракции 30 %) при температуре 400°C , в течение 10-15 ч., получен пек со 65,9 %-м содержанием мезофазы [12]. Полученные мезофазные пеки состояли из β и α -фракций [12].

В работе [13], изотропный пек (полученного из тяжелого газойла крекинга) термостатировали при температурах $380, 400, 420, 440^\circ\text{C}$, с

отгонкой легких компонентов с помощью вакуумного насоса. При выдержке при температуре 400°C, в течение 150 мин, получен пек с содержанием мезофазы-40%, при 240 мин., был получен пек со 100 %-м содержанием мезофазы. При увеличении температуры термообработки до 440 происходило уменьшение выхода пека и увеличение температуры размягчения до 238°C и увеличение α -фракции до 90%. Все мезофазные пеки полученные по данной технологии состояли в основном из γ и α -фракций.

Технологии получения нефтекаменноугольных пеков (Обзор).

Согласно [14-15], нефтекаменноугольные (НКП) пеки, подходят в качестве связующего для анодной массы и имеют низкую канцерогенность по сравнению с каменноугольными пеками (КП). В работе [16], НКП ($T_p = 73,3$ °C, $\alpha = 21,8$ %, $\alpha_1 = 3,2$ %) получали путем совместной дистилляции каменноугольной смолы (КС) и тяжелой смолы пиролиза (ТСП) в соотношении КС/ТСП = 60/40, температура жидкой фазы во время дистилляции 420 °C. НКП – получали в промышленных условиях путем совместной дистилляции КС и тяжелого каталитического газойля до температуры 360 °C, был получен пек с $T_p = 88$ °C, с содержанием бенз[а]пирена -6,8 %, что ниже чем в образце промышленного КП, где содержание бенз[а]пирена – 10,4 %. В работе [17], пек с $T_p = 82,6$ °C получали путем совместной разгонкой КС и ТСП до 420 °C с термовыдержкой.

Заключение. В Лаборатории термических превращений угля ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, была проведены серии экспериментов с получением каменноугольных пеков и их модификации.

1. Был получен мягкий пек из смолы полукоксования (смолу получали путем пиролиза углей в инертной среде при $T = 650$ °C) путем разгонки до 360 °C [18-19].
2. Получали высокотемпературные пеки путем термоокисления электродного пека В [20-21].
3. Методом низкотемпературного термоокисления повышали категорию электродного пека [22].
4. Методом нагревания в СВЧ печи повышали категорию электродного пека Б1 до категории В [23].
5. Определены оптимальные параметры отделения α -фракции электродных пеков [24].
6. Оработана методика выделения γ -фракции низкотемпературного пека [25].

7. Получали высокоплавкий пек ($T_p = 202\text{ }^{\circ}\text{C}$) путем комбинирования термоокисления и термообработки в восстановительной среде при $T > 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26].

Перечисленные методики по получению каменноугольных пеков, имеют перспективу применения в получении нефтяных и нефтекаменноугольных пеков.

Список литературы

1. Мухамедзянова, А. А. Состояние производства и применения нефтяных пеков различного назначения в России / А. А. Мухамедзянова, И. А. Ихсанов, А. А. Хайбуллин // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2018. – № 1. – С. 9-16.

2. Мухамедзянова, А. А. Волокнообразующие свойства нефтяных пеков / А. А. Мухамедзянова, И. А. Ихсанов, А. А. Асылгареев // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2020. – № 4-2(342). – С. 72-77.

3. Makomaski, G. Study on the structure of pitch-polymer compositions by fluorescence microscope/// Colloid Polym Science. 2015.— 293,1.—P. 297–301.

4. Zieliński J. The studying of structure and properties of bitumen-polymer compositions. Warsaw: Warsaw University of Technology.1991.

5. Сидоров, О.Ф. Современные представления о процессе термоокисления каменноугольных пеков.1. Механизм взаимодействия кислорода с углеводородами пека// Кокс и химия.— №9.— 2002.— с. 35-43.

6. Сидоров, О.Ф., Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков / Сидоров О.Ф.,Селезнев А.Н. // Российский химический журнал. - 2006. - V. L, 1. 1. - P. 16-24.

7. Мухамедзянова, А. А. Кинетика образования мезофазы при термополиконденсации высокоароматизированных нефтяных остатков/А. А. Мухамедзянова, М. И. Абдуллин, А. Т. Мухамедзянов, Р. Н. Гимаев//Вестник Башкирского университета.- 2012.- Т. 17.- №4.-С.1721-1725.

8. Мухамедзянова, А. А. Получение нефтяных волокнообразующих пеков методом термополиконденсации тяжелой смолы пиролиза / А. А. Мухамедзянова, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин, М. Р. Фаткуллин // Кокс и химия. – 2012. – № 3. – С. 28-31.

9. Пат. № 2668444 С1 Р.Ф. Способ получения анизотропного нефтяного пека/ А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, И. И. Панов, И. А. Ихсанов: опубл. 01.10.2018. Бюл. № 28.

10. Пат. № 2563280 С1 Р.Ф. Способ получения анизотропного нефтяного волокнообразующего пека / А. А. Мухамедзянова, А. Т. Мухамедзянов, Р. Н. Гимаев: опубл. 20.09.2015. Бюл. № 26.

11. Пат. № 2668870 С1 Р.Ф. Способ получения анизотропных нефтяных пеков / А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, А. А. Усманов, А. В. Ситдикова: опубл. 03.10.2018. Бюл. № 28.

12. Мухамедзянова, А. А. Получение пластичных анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья / А. А. Мухамедзянова, А. Т. Мухамедзянов, Р. Н. Гимаев, А. А. Хайбуллин // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 8. – С. 1203-1207.

13. Влияние условий термолиза тяжелого газойля каталитического крекинга на групповой состав и содержание мезофазы в нефтяных пеках / А. Т. Мухамедзянов, А. А. Мухамедзянова, А. А. Хайбуллин, Ю. А. Лебедев // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 3. – С. 355-359.

14. Маракушина, Е. Н. Использование нефтяных компонентов для получения связующего пека для анодной массы / Е. Н. Маракушина, В. К. Фризоргер, М. Е. Казанцев // Цветные металлы и минералы - 2019 : сборник докладов Одиннадцатого международного конгресса, Красноярск, 16–20 сентября 2019 года. – Красноярск: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-инновационный центр", 2019. – С. 299-303.

15. Симоненко, Д. В. Классификация связующих материалов на примере каменноугольных и нефтяных пеков / Д. В. Симоненко, Д. Д. Поликарпова, М. С. Ковалев // Молодежный вестник ИрГТУ. – 2019. – Т. 9, № 1. – С. 86-88.

16. Андрейков, Е. И. Получение нефтекаменноугольного пека совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелого газойля на смолоперерабатывающей установке АО "Губахинский кокс" / Е. И. Андрейков, Л. Ф. Сафаров, А. Г. Цаур, и др. // Кокс и химия. – 2016. – № 3. – С. 59-64.

17. Андрейков, Е. И. Получение нефтекаменноугольных пеков совместной дистилляцией каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза / Е. И. Андрейков // Кокс и химия. – 2010. – № 8. – С. 39-46.

18. Ковалев, Р. Ю. Получение пека из смолы полукоксования/ Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин // Химия, физика и механика материалов. – 2024 – № 3(42). – С. 61-71.

19. Ковалев, Р. Ю. Методика выделения пека из смолы полукоксования среднеметаморфизированного угля / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин // Достижения молодых ученых: химические науки : Сборник

тезисов IX Всероссийской молодежной конференции, Уфа, 23–24 мая 2024 года. – Уфа: Уфимский университет науки и технологий, 2024. – С. 278-280.

20. Ковалев, Р. Ю. Оптимизация технологии получения высокотемпературного пека / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации" : Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 356-357.

21. Гаврилюк, О. М. Отработка технологии получения высокотемпературного пека / О. М. Гаврилюк, Р. Ю. Ковалев, З. Р. Исмагилов // ХимРеактор-25: Сборник тезисов XXV Международной конференции по химическим реакторам, Тюмень, 08–13 октября 2023 года. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 306-307.

22. Ковалев, Р.Ю. Исследование термоокислительной обработки электродного каменноугольного пека / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк, А. П. Никитин, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2023. – № 7. – С. 14-18.

23. Ковалев, Р. Ю. Получение продуктов термообработки среднетемпературного электродного пека / Р. Ю. Ковалев // Наука Юга России: достижения и перспективы: Тезисы докладов XX Всероссийской ежегодной молодежной научной конференции с международным участием, Ростов-на-Дону, 15–26 апреля 2024 года. – Ростов-на-Дону: Южный научный центр РАН, 2024. – С. 50.

24. Ковалев, Р. Ю. Сравнительный анализ промышленных образцов пеков и выделение из них А и В-фракций / Р. Ю. Ковалев, О. М. Гаврилюк, А. П. Никитин // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации": Материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 361-363.

25. Ковалев, Р. Ю. Разделение каменноугольных пеков на фракции / Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин // Актуальные вопросы современного материаловедения: материалы XI Международной молодежной научно-практической конференции, Уфа, 18–19 июня 2024 года. – Уфа: ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», 2024. – С. 130-133.

26. Ковалев, Р.Ю. Термообработка электродного пека // Р.Ю. Ковалев, Т.М. Наймушина // Материалы во внешних полях: труды XII Международного онлайн-симпозиума.—Новокузнецк: Издательский центр СибГИУ, 2024 —С. 92—94.