

УДК 665.64+661.666.2

А.И. Юсевич, канд. хим. наук, зав. кафедрой НГПиНХ;
Д.В. Кузёмкин, канд. техн. наук, доц.;
К.Н. Малахова, инж. (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ НЕПЛАВКОГО ПЕКА ИЗ ТЯЖЕЛОЙ СМОЛЫ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Пеки являются промежуточными продуктами на пути превращения нефтяного сырья в углеродные материалы: высокомолекулярные углеродные волокна, игольчатый кокс, графитированные электроды и пр. [1, 2].

Сырьем для получения нефтяных пеков служат высокоароматизированные остаточные нефтепродукты первичных и вторичных процессов: асфальты, экстракты селективной очистки масляных фракций, висбрекинг-остатки, дистиллятные крекинг-остатки термических процессов, газойли каталитического крекинга, тяжелые пиролизные смолы (ТПС). Поэтому организация производства пеков на НПЗ может быть одним из решений проблемы углубления переработки нефти.

Получение нефтяных пеков с требуемым набором свойств представляет собой весьма непростую научно-техническую задачу в силу сложного химизма процесса.

Сырье выдерживают при температуре, достаточно высокой для протекания термических реакций dealкилирования и поликонденсации ароматических углеводородов. Они приводят к образованию больших планарных полициклических анизотропных молекул, склонных к ориентационному упорядочению, которое усиливается за счет интенсивных дисперсионных взаимодействий рядом расположенных конъюгированных полиароматических π -систем.

По мере роста концентрации и размеров таких молекул радиус их ближнего порядка увеличивается и в какой-то момент пространственная корреляция микроструктуры вещества приобретает дальний порядок, т.е. изотропная жидкость, состоящая из анизотропных, но хаотично ориентированных молекул, совершает переход в анизотропную жидкость, в которой молекулы имеют преимущественную ориентацию. Анизотропную фазу в пеке называют мезофазой. Она проявляет свойства жидких кристаллов и является прекурсором кристаллической фазы углеродного материала.

Таким образом, параметры мезофазы в пеке (содержание, дисперсность, степень упорядочения) определяют состав, структуру и свойства получаемого в итоге углеродного материала.

Температура получения пеков из разных видов сырья варьиру-

ется от 350 до 450°C. Образование пека сопровождается появлением и накоплением в сырье т.н. α -фракции – веществ, не растворимых в толуоле. Из α -фракции в свою очередь могут быть выделены α_1 -фракция – вещества, не растворимые в хинолине (карбоиды), и α_2 -фракция – вещества, растворимые в хинолине (карбены). Часто под мезофазой пека понимают именно α_1 -фракцию, хотя это не всегда обосновано. Мезофаза действительно плохо растворяется в стандартных растворителях из-за своей правильной кристаллоидальной структуры и сильных межплоскостных взаимодействий.

Однако причиной низкой растворимости α_1 -фракции не обязательно является высокая степень упорядоченности микроструктуры вещества. Дело в том, что α_1 -фракция может образоваться по отношению к структурированной α_2 -фракции не только последовательно, но и параллельно, т.е. непосредственно из малоупорядоченной β -фракции тяжелого нефтяного сырья (нативных асфальтенов, если сырье – остаток первичного процесса). В этом случае нерастворимость α_1 -фракции может быть обусловлена химической сшивкой случайным образом расположенных молекул β -фракции с образованием жесткой пространственной сетки, хотя в целом вещество будет аморфным.

Существуют корреляции между содержанием α_1 - и α_2 -фракций и основными свойствами пеков: температурой размягчения, спекаемостью, коксуемостью. Так, увеличение содержания α_1 -фракции приводит к повышению температуры размягчения и коксуемости пеков, но снижает их способность спекаться. Соответственно, присутствие α_1 -фракции не желательно в пеках, предназначенных для дальнейшей термопластической переработки: связующих и волокнообразующих пеках.

С другой стороны, если пек выступает в качестве основного вещества при производстве углеродных материалов, наличие в нем α_1 -фракции, если это мезофаза, желательно.

В некоторых случаях пек перед карбонизацией необходимо перевести в неплавкое состояние. Это относится прежде всего к получению дисперсных углеродных материалов и углеродных волокон, когда важно сохранить первоначальную геометрическую форму частиц (волокон) и не допустить их сплавления при высоких температурах карбонизации. Перевод пека в неплавкое состояние достигается путем химической сшивки его молекул, например, под воздействием окислителей.

Целью настоящего исследования было получение из нефтяного сырья неплавких пеков, пригодных для карбонизации в реакторе элек-

тротермического кипящего слоя (ЭТКС) по технологии, описанной в [3].

В результате были разработаны двухстадийный (термоокислительный) и одностадийный (термический) способы получения неплавких пеков из тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья и ее композиций с асфальтом пропановой деасфальтизации гудрона.

По двухстадийному способу на первой стадии проводится термическая обработка вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза при 380°C в течение 2 ч. При этом получается с выходом 54 мас. % плавкий пек, имеющий следующие характеристики: плотность – 1207 кг/м³; температура размягчения – 136 °С; содержание летучих – 56 мас. %; содержание α -фракции – 18,6 мас. %; содержание α_1 -фракции – 0,1 мас. %. Методом поляризованной микроскопии установлено, что α -фракция плавкого пека характеризуется высоким содержанием мезофазы.

Добавление к вакуумному остатку пиролизной смолы 20 мас. % асфальта приводит к увеличению выхода пека на 14 мас. %. При этом уменьшается плотность пека на 50 кг/м³, снижается его температура размягчения на 51°C, увеличивается содержание летучих на 11,5 мас. %. Содержание α -фракции возрастает на 1,4 мас. %, α_1 -фракции – на 1,7 мас. % (в 16 раз), при этом заметно изменяются структурные характеристики мезофазы по данным микроскопии.

На второй стадии осуществляется сшивка плавкого пека путем продувки его воздухом при 170–300°C в течение 2,5 ч. Выход неплавкого пека составляет 41–47 мас. % в расчете на исходное сырье. Плотность пека – 1215 кг/м³. Содержание α -фракции в нем находится в пределах 32–49 мас. %, содержание летучих – 37,5–42,6 мас. %.

По одностадийному способу осуществляется нагрев вакуумного остатка тяжелой смолы пиролиза в смеси с 20 мас. % асфальта от 400 до 425°C в течение 3 ч. При этом получается неплавкий пек с выходом 42,4 мас. %. Плотность пека – 1131 кг/м³. Содержание α -фракции – 79,9 мас. %, содержание летучих – 28,1 мас. %.

В таблице приведены параметры кристаллической фазы неплавких пеков, полученных по двухстадийному (образец 1) и одностадийному (образец 2) способам из смеси вакуумного остатка пиролизной смолы и асфальта в сравнении с параметрами кристаллической фазы продукта термической обработки образца 2 в реакторе ЭТКС при температуре 2000°C (образец 3).

Из таблицы видно, что неплавкие пеки, полученные по двустадийному и одностадийному способам, имеют близкие параметры кристаллической фазы, хотя с ростом температуры термообработки от

380 до 425°C расстояние между базисными плоскостями турбостратных структур несколько снижается. При этом пеки пригодны для обработки в реакторе электротермического кипящего слоя с целью производства углеграфитовых материалов электродного или конструкционного назначения, характеризующихся высокой степенью кристалличности.

Таблица – Параметры кристаллической фазы пеков

Параметры	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Межплоскостное расстояние d_{002} в кристаллите, Å	3,585	3,530	3,386
Ширина L_a кристаллита, нм	32	31	325
Толщина L_c кристаллита, нм	21	25	150
Степень графитизации, %	–	–	62,5

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Энергетические и ядерные процессы и технологии».

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М., Теляшев Э. Г. Состояние и перспективы развития производства кокса и пека из нефтяного сырья // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. – № 1. – С. 25–28.
2. Мухамедзянова А. А., Мухамедзянов А. Т., Гимаев Р. Н., Хайбуллин А. А. Получение пластичных анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза углеводородного сырья // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88, вып. 8. – С. 1203–1207.
3. Бородуля В. А., Виноградов Л. М., Гребеньков А. Ж., Михайлов А. А. Синтез карбида кремния в электротермическом реакторе с кипящим слоем углеродных частиц // Горение и плазмохимия. – 2015. – Т. 13, № 2. – С. 92–102.