



Научная статья

Механизм и термодинамика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе

Т.Е.Литвинова, А.А.Царева✉, М.Е.Полторацкая, В.А.Рудко

Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Литвинова Т.Е., Царева А.А., Полторацкая М.Е., Рудко В.А. Механизм и термодинамика процесса сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе // Записки Горного института. 2024. Т. 268. С. 625-636. EDN YUGLTO

Аннотация. Низкокачественный нефтяной кокс не находит квалифицированного применения и складывается на нефтеперерабатывающих заводах или используется в качестве твердого топлива. Одним из перспективных способов применения низкокачественного нефтяного кокса является физическая или химическая активация для получения высокопористого углеродного материала, который может быть использован в качестве носителя катализатора, адсорбента, основы для электродов и т.д. Изучена возможность использования нефтяного кокса для получения сорбента для органических соединений. Активированный нефтяной кокс получен путем химической активации с КОН, удельная площадь поверхности 1218 м²/г. Сорбция этилового спирта исследовалась при температурах 285, 293 и 300 К. Это физический процесс, протекающий в основном в порах активированного нефтяного кокса, также сорбцию можно описать как обратимый экзотермический процесс. Эффективная энергия Гиббса при температуре 293 К составила –12,74 кДж/моль, теплота сорбции –26,07 кДж/моль. Полученные данные подтверждают, что пористый углеродный материал, полученный из нефтяного кокса, может быть использован в качестве сорбента для этанола при комнатной температуре. Например, для адсорбции биоэтанола из реакционного раствора или для очистки сточных вод от органических соединений.

Ключевые слова: этиловый спирт; адсорбция; нефтяной кокс; активированный уголь; модели адсорбции

Поступила: 22.10.2023

Принята: 05.03.2024

Онлайн: 11.04.2024

Опубликована: 26.08.2024

Введение. Сорбционная емкость зависит от структуры поверхности материала, поэтому для сорбции лучше использовать углеродные материалы с высокой удельной площадью поверхности [1-3], например активированный уголь. Активированные угли получают из различного сырья [4-6], однако экологически и экономически целесообразно использовать отходы производства для получения пористого углеродного материала. Нефтяной кокс может служить таким сырьем, поскольку образуется как побочный продукт замедленного коксования, которое позволяет углубить переработку нефти. Процесс замедленного коксования нефтяных остатков является наиболее экономически востребованным среди всех термических процессов глубокой переработки нефти. При использовании высокосернистого сырья полученный высокосернистый нефтяной кокс низкого качества не находит широкого применения и складывается на нефтеперерабатывающих заводах или используется в качестве твердого топлива. Такое применение приводит к экологическим проблемам, поэтому необходимо найти альтернативные способы использования нефтяного кокса [7-9].

Одним из перспективных способов применения высокосернистого нефтяного кокса является его физическая или химическая активация для получения высокопористого углеродного материала, который можно использовать в качестве носителя катализатора или адсорбента. Активацию углеродного сырья осуществляют путем его смешения с активирующим агентом (КОН, NaOH, ZnCl₂ и т.д.) [10-12] или обработкой газом (СО₂, водяной пар и т.д.) [13]. В зависимости от активирующего агента может быть получен углеродный материал с различной пористостью и удельной площадью поверхности. КОН образует микропористость, а площадь



поверхности колеблется от 1700 до 2500 м²/г в зависимости от соотношения КОН:кокс (от 3:1 до 6:1) [14, 15]. По сравнению с КОН гидроксид натрия дает меньшую пористость и удельную поверхность 600-1397 м²/г, но больший диаметр пор [16-18]. Возможным объяснением этому может служить теория Пирсона [19, 20]. Ионы калия и натрия являются «жесткими» кислотами по классификации Пирсона, причем «жесткость» кислоты прямо пропорциональна отношению заряда иона к его радиусу. «Жесткость» ионов натрия и калия составляет 21,08 и 13,64 соответственно [20]. Углерод является «мягким» основанием, и по теории Пирсона он предпочтительно будет взаимодействовать с «мягкими» кислотами. Поскольку «жесткость» калия ниже «жесткости» натрия, взаимодействие калия с углеродом будет более предпочтительным, и, следовательно, в результате химических взаимодействий пористая структура будет более развита [16, 21]. Кроме того, гидроксид-ион является «жестким» основанием по Пирсону, таким образом более «жесткий» натрий сильнее связан с «жестким» гидроксид-ионом, что затрудняет диссоциацию гидроксида натрия в расплаве. В результате затрудняется химическое взаимодействие NaOH и нефтяного кокса, что приводит к меньшему развитию пористой структуры по сравнению с взаимодействием с КОН за тот же промежуток времени.

Карбонаты натрия и калия плохо увеличивают пористость углеродного материала при температурах 973-1073 К [17, 22, 23]. Удельная площадь поверхности 1000-2000 м²/г была получена путем активации хлоридом цинка. Физическая активация проводится газами, обычно парами воды или СО₂, при температуре 973-1173 К в инертной атмосфере в течение 6-9 ч. Удельная площадь поверхности образцов после активации составляет 400-800 м²/г [11]. Таким образом, КОН является наиболее перспективным активирующим агентом для получения высокопористого углеродного материала.

Соотношение углеродного материала и активирующего агента также является важным параметром формирования пористой структуры. Когда увеличивается соотношение углеродный материал:КОН, удельная площадь поверхности и объем пор тоже увеличиваются, но выход пористого материала уменьшается. Таким образом, когда нефтяной кокс активировали при 1073 К, удельная площадь поверхности составляла 379; 845; 1867; 1940; 2438 м²/г при массовом соотношении КОН:нефтяной кокс 0,5; 1; 2; 3 и 5 соответственно [14, 17, 24]. Соотношение, превышающее 6, уменьшает площадь поверхности активированного материала. Соотношение КОН:кокс от 3 до 5 необходимо для максимального увеличения площади поверхности [24].

Площадь поверхности и объем пор увеличиваются с повышением температуры активации, но только до 1023-1073 К. Дальнейшее повышение температуры уменьшает площадь поверхности образца, что может быть связано с разрушением тонких стенок пор [14, 25, 26].

Полученный активированный материал может быть использован в качестве сорбента для очистки сточных вод и газов, в качестве носителя катализаторов, для двухслойных конденсаторов, для адсорбции биоэтанола из ферментационного раствора и т.д. [27].

Процесс сорбции на углеродных материалах довольно сложен, поскольку многие факторы – удельная площадь поверхности, размер пор, однородность поверхности и др. – будут оказывать влияние на кинетику и термодинамику процесса [28].

Сорбционная емкость углеродного материала существенно зависит от удельной площади поверхности и пористости [27, 29, 30]. Для двух углеродных материалов с близкими значениями удельной площади поверхности 307 и 486 м²/г максимальные сорбционные емкости по метанолу, этанолу, н-пропанолу и н-бутанолу при температуре 298 К близки. Наибольшая сорбционная емкость была получена для метанола – 3,7 моль/кг. С увеличением длины алкильного радикала спирта сорбционная емкость падает. При увеличении удельной площади поверхности до 3023 м²/г сорбционная емкость увеличивается и составляет 16 моль/кг для метанола, а тенденция уменьшения сорбционной емкости при переходе от метанола к н-бутанолу сохраняется [31]. Таким образом, сорбция спирта протекает преимущественно в порах углеродного материала, где значительное влияние на процесс оказывает стерический эффект.

Адсорбция полярных молекул, таких как молекулы спирта, тесно связана с химическим составом поверхности адсорбента [28]. На сорбционный процесс существенно влияют поверхностные кислородные группы (карбоксильные, гидроксильные, лактоновые и др.). Максимальная сорбционная



емкость не зависит от наличия кислородных групп на поверхности сорбента, но при низких значениях давления или концентрации молекулы спирта адсорбируются в основном на кислородных группах [31]. Таким образом, сорбция при низком давлении повышается с увеличением количества кислородных функциональных групп.

Для расчета термодинамических величин сорбции спиртов на углеродных материалах чаще всего применяют модели Ленгмюра, Темкина, Фрейндлиха и Дубинина – Радushкевича [3, 27]. Модель Ленгмюра основана на рассмотрении монослоя адсорбата на поверхности адсорбента и не учитывает объемную сорбцию в микропорах активированного кокса [32]. Для описания адсорбции в микропорах разработана теория объемного заполнения микропор Дубинина – Радushкевича [33, 34]. Модель Фрейндлиха учитывает сорбцию на неоднородной поверхности. Коэффициент n является мерой отклонения адсорбции от линейности. Если $n < 1$, адсорбция модифицирует сорбент таким образом, что увеличивается сорбционная способность путем образования новых адсорбционных центров, это химическая сорбция. Однако при $n > 1$ адсорбционная связь становится слабой, и сорбционная емкость значительно изменяется при небольших изменениях концентрации. В этом случае имеет место физическая адсорбция. Модель Темкина учитывает неоднородность поверхности сорбента и взаимодействие адсорбат – адсорбат, что происходит в микропорах сорбента. Математическое представление моделей представлено в табл. 1.

Таблица 1

Математические модели для описания термодинамического равновесия сорбции [35]

Модель	Нелинейная форма	Линейная форма
Ленгмюра	$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_L X_{\infty}}{1 + K_L X_{\infty}},$ <p>где Γ и Γ_{∞} – сорбционная емкость при концентрации адсорбтива X_{∞} и максимальная соответственно, моль/кг; X_{∞} – мольная доля адсорбтива при равновесии; K_L – константа Ленгмюра</p>	$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_L} \frac{1}{X_{\infty}}$
Фрейндлиха	$\Gamma = K_F X_{\infty}^{1/n},$ <p>где K_F и n – константы Фрейндлиха</p>	$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg X_{\infty}$
Темкина	$\Gamma = \frac{RT}{A_T} \ln(K_T X_{\infty}),$ <p>где R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж/моль · К); T – температура, К; K_T и A_T – константы Темкина</p>	$\Gamma = \frac{RT}{A_T} \ln K_T + \frac{RT}{A_T} \ln X_{\infty}$
Дубинина – Радushкевича	$\Gamma = \Gamma_{\infty} e^{-K_{DR} \varepsilon^2},$ <p>где $\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{X_{\infty}} \right)$; K_{DR} – константа Дубинина – Радushкевича</p>	$\ln \Gamma = \ln \Gamma_{\infty} - K_{DR} \varepsilon^2$

Модель Ленгмюра лучше описывает сорбцию спиртов на материалах с низкой удельной площадью поверхности. Сорбция этанола на углеродном материале с удельной площадью поверхности 1904 м²/г плохо описывалась моделью Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,45-0,73, тогда как сорбция этанола на активированном угле с удельной площадью поверхности 871 м²/г данной моделью описывалась хорошо [27]. Также модель Ленгмюра лучше описывает сорбционный процесс при увеличении длины алкильного радикала спиртов. Модель Ленгмюра хорошо согласуется с экспериментальными данными для сорбции изопропилового спирта с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,96-0,999$, а модель Фрейндлиха показывает хорошее соответствие экспериментальным данным для сорбции этанола с коэффициентом корреляции $R^2 = 0,84-0,99$ [1]. Такая зависимость может быть связана с сокращением доли сорбции в порах сорбента, по сравнению с его поверхностью, с уменьшением площади поверхности и увеличением длины алкильной цепи спиртов.

Существенное влияние длина алкильного радикала спиртов оказывает на тепловой эффект реакции. Значения энтальпии адсорбции метанола на активированном угле варьируются от 40 до 55 кДж/моль, а увеличение алкильной цепи на один –CH₂– увеличивает энтальпию адсорбции примерно на 5 кДж/моль [3, 36].



Многие исследования сосредоточены на изучении сорбции паров спирта на угле и лишь некоторые посвящены изучению сорбции спиртов из водных растворов [27]. Более того, существующие в настоящее время исследования посвящены углю или активированному углю в качестве сорбента, но не рассматривают активированный материал из техногенного сырья – нефтяной кокс. Активированный нефтяной кокс имеет высокую удельную площадь поверхности $1200\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$ [37-39] и может содержать кислородные функциональные группы [21, 40], что делает его перспективным сорбентом для сорбции спирта.

В статье приведены исследования сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе с высокой удельной площадью поверхности $1200\text{ м}^2/\text{г}$ для определения возможности его применения в качестве сорбента для этилового спирта из водных растворов. Этот материал может быть использован для адсорбции биоэтанола из ферментационного раствора, что является перспективным методом производства биоэтанола топливного качества. Внедрение результатов исследования решит две экологические проблемы – получит применение низкокачественный нефтяной кокс и организуется производство биоэтанола топливного качества.

Методы. Исследование проводилось в лаборатории инновационных технологий нефтепереработки НЦ «Проблем переработки минеральных и техногенных ресурсов» Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II.

Нефтяной кокс был получен из гудрона на лабораторной установке замедленного коксования при температуре коксования 773 К и избыточном давлении $1,5\text{--}3,5\text{ атм}$. Процесс замедленного коксования и характеристики нефтяного кокса подробно описаны в статье [41].

Активацию нефтяного кокса проводили в фарфоровом тигле на 100 мл в муфельной печи Nabertherm LHT 08/17 при массовом соотношении КОН к нефтяному коксу, равном 3. Смесь нагревали до 1023 К при скорости нагрева 10 К/мин в среде N_2 со скоростью потока 100 мл/мин . Образцы выдерживали при конечной температуре в течение часа, а затем охлаждали до комнатной температуры в потоке N_2 . Промывку проводили сначала 1 моль/л HCl , затем дистиллированной водой до тех пор, пока pH промывных вод не становился нейтральным. Полученные образцы сушили при температуре 393 К в течение трех часов. Оптимальные параметры активации для получения высокопористого углеродного материала были выбраны на основе литературных данных, характеристики активированного нефтяного кокса более подробно описаны в статье [41].

Удельная площадь поверхности и распределение пор по размерам для активированного нефтяного кокса определены методом БЭТ на приборе Quantachrome NOVA3200e. Перед анализом образцы подвергали дегазации под вакуумом при температуре 473 К в течение шести часов. Удельная площадь поверхности полученного материала составила $1219\text{ м}^2/\text{г}$.

Изотерма адсорбции азота на активированном угле (рис.1, а) соответствует типу I, характерному для микропористых веществ [22]. Линейная форма изотермы адсорбции азота на активированном нефтяном коксе представлена на рис.1, б.

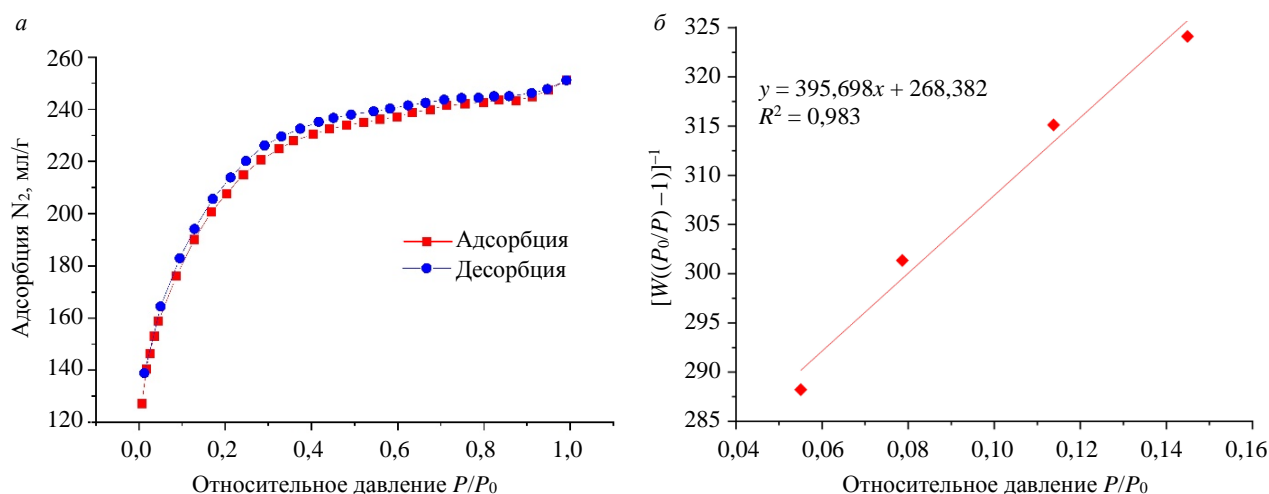


Рис.1. Изотерма адсорбции азота (а) и линейная форма изотермы по модели БЭТ (б)



Таблица 2

Распределение пор в активированном нефтяном коксе, %

Микропоры > 2 нм	Мезопоры		Макропоры 50-100 нм
	2-5 нм	5-50 нм	
62,46	30,42	5,90	1,22

Распределение пор по размерам представлено в табл.2. Полученные значения согласуются с данными, представленными в литературе [38].

ИК-спектры кокса были получены на инфракрасном Фурье-спектрометре Shimadzu IRAffinity-1. Для анализа 5 мг нефтяного кокса смешивали с 500 мг KBr и размешивали в ступке до однородной смеси. Затем отбирали 300 мг смеси и прессовали при 5,5 МПа. Все спектры были сняты относительно KBr.

ИК-спектр активированного нефтяного кокса представлен на рис.2. Полосы поглощения в интервале 3500-3400 см⁻¹ связаны с валентными колебаниями ОН-групп, которые определяют содержание влаги в образце. Пик при 781 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям С–Н. Широкий пик при 1400-1160 см⁻¹ отвечает за серосодержащие соединения и деформационные колебания С–Н-группы. Таким образом, в активированном нефтяном коксе не было обнаружено кислородсодержащих соединений, таких как органические кислоты или сложные эфиры, которые могли бы выступать в качестве функциональных поверхностных групп. Однако широкий пик при 930-520 см⁻¹ может быть связан с наложением пика валентных колебаний CO₃²⁻ на пик деформационных колебаний С–Н, образующегося в результате активации нефтяного кокса КОН.

Элементный состав нефтяного кокса был получен с использованием анализатора углерода, водорода, азота LECO CHN628 и рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-7000P Shimadzu [41]: 81,7 % углерода, 13,3 % кислорода, 1,84 % водорода, 2 % калия. Содержание других элементов в активированном нефтяном коксе составляет менее 1 %.

Состав активированного нефтяного кокса, %: 81,71 С; 13,32 О; 1,84 Н; 0,61 N; 0,50 S; 2,03 К; 0,03 Fe.

Сорбцию этилового спирта проводили в шейкере-термостате при соотношении раствор спирта:кокс 30:1 при температуре от 285 до 300 К со скоростью перемешивания от 20 до 150 об/мин в течение двух часов. Концентрацию этилового спирта в водном растворе изменяли с 2,5 до 40 об.%.

Концентрация спирта в исходном растворе и в растворе после сорбции определялась методом газовой хроматографии на хроматографе «Кристалл-5000» по методу внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали пропанол-1.

Сорбционная емкость активированного нефтяного кокса рассчитывается по уравнению

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_\infty)V}{m},$$

где C_0 – начальная концентрация спирта в водном растворе, моль/л; C_∞ – равновесная концентрация спирта в водном растворе, моль/л; V – объем раствора, взятого для сорбции, мл; m – масса сорбента, г.

Энергия Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G = -RT \ln K_p,$$

где K_p – константа равновесия процесса адсорбции.

Энтальпия сорбции ΔH находится по уравнению изобары

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}. \quad (1)$$

В узком интервале температур (около нескольких десятков градусов) тепловой эффект

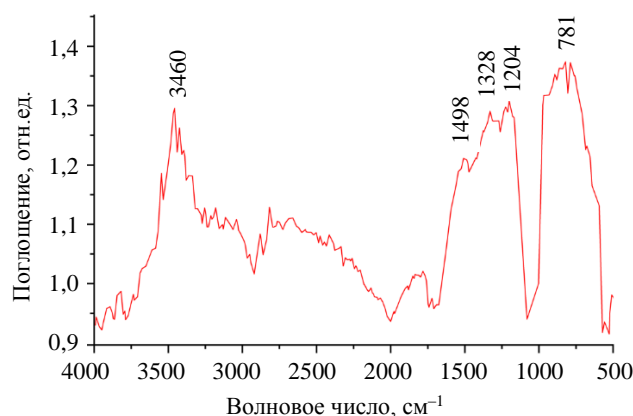


Рис.2. ИК-спектр активированного нефтяного кокса



химической реакции ΔH не зависит от температуры. Поэтому после интегрирования уравнения (1) получим

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

где A – константа интегрирования, равная $\frac{\Delta S}{R}$.

Согласно уравнению (2), угловой коэффициент зависимости $\ln K_p$ от T^{-1} равен $-\frac{\Delta H}{R}$.

Активности этилового спирта в водной фазе рассчитываются по формуле

$$a_A = x_A \gamma_A,$$

где x_A – мольная доля; γ_A – рациональный коэффициент активности.

Коэффициенты активности γ_A были определены по модифицированной модели UNIFAC, которая хорошо описывает водные растворы спиртов. Расчет проводился с использованием программного обеспечения Pytherm*.

Молекулярная масса активированного кокса рассчитывается по формуле

$$M = \sum \frac{\omega_i M_i}{100 \%},$$

где ω_i – массовая доля элемента в составе активированного кокса, %; M_i – молекулярная масса элемента, г/моль.

Молекулярная масса углеродного материала используется для расчета мольной доли этилового спирта в фазе «сорбент»

$$[\bar{A}] = \frac{v_A M}{m},$$

где v_A – количество этилового спирта, сорбировавшегося на активированном нефтяном коксе, моль.

Обсуждение. Изотермы сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при различных температурах и влияние скорости перемешивания на процесс сорбции представлены на рис.3.

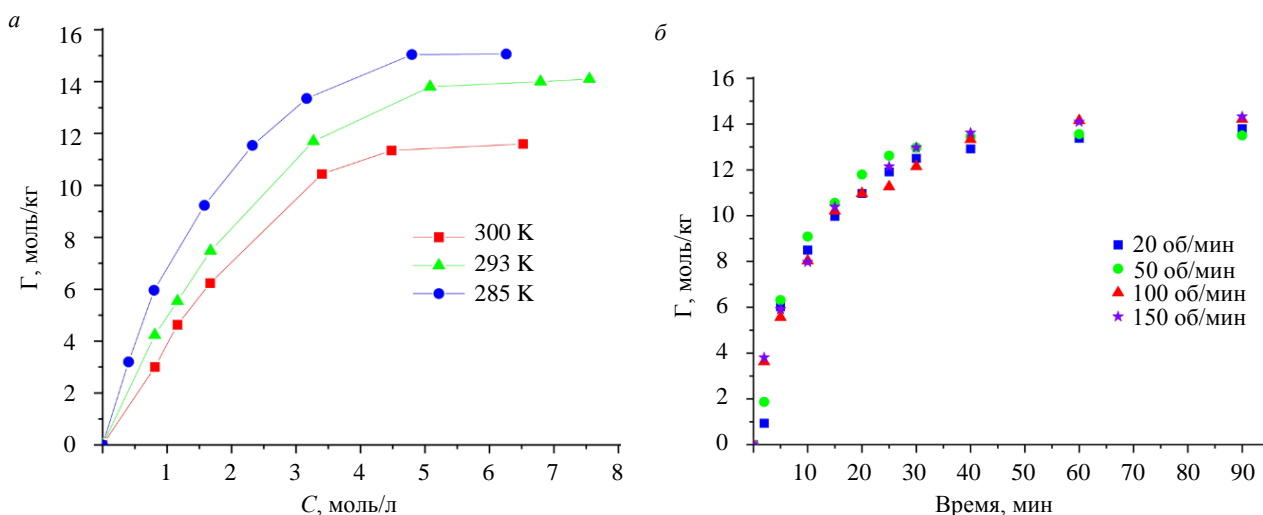


Рис.3. Сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при 285, 293 и 300 К (а) и влияние скорости перемешивания на процесс сорбции при температуре 293 К (б)

* Efimov I. Pytherm: An open-source scientific tool for thermodynamic modeling (v0.1.0). Zenodo. 2023. DOI: 10.5281/Zenodo.7883041



В изученном интервале концентраций этилового спирта вид изотермы соответствует мономолекулярной адсорбции для всех трех температур. Предельная емкость сорбента при изученных температурах составляет 15,0, 14,1 и 11,6 моль/кг для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Снижение сорбционной емкости с увеличением температуры указывает на экзотермический характер процесса, что характерно для физической сорбции. Полученные значения предельной сорбционной емкости выше представленных в литературе [27, 42] значений для активированных углей 3-5 моль/кг, т.е. этот материал более эффективно удаляет спирт из водного раствора, чем промышленные активированные угли.

Отсутствие зависимости сорбции этилового спирта от скорости перемешивания (рис.3, б) свидетельствует о преимущественном протекании сорбции на внутренней поверхности или в порах активированного кокса. Этому способствует развитая поверхность материала в целом и большое количество микропор размером более 0,4 нм, в которых может сорбироваться молекула этанола ($d = 0,4$ нм).

На изотерме (рис.3) можно выделить два участка, соответствующих линейной и нелинейной зависимостям сорбции от концентрации сорбтива. Отклонение от линейности может быть связано с уменьшением доли свободной поверхности и сорбцией в поровом пространстве.

Для установления характера сорбции использовалась модель Фрейндлиха (рис.4), которая достаточно хорошо описывает данные эксперимента. Уравнения линейной аппроксимации показаны в табл.3.

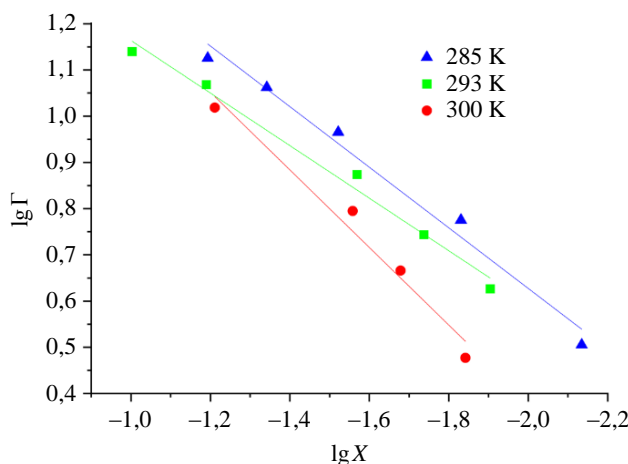


Рис.4. Линейная форма изотермы адсорбции Фрейндлиха

Таблица 3

Уравнение Фрейндлиха для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_F	n
285	$\lg \Gamma = 1,938 + 0,655 \lg X$	0,98	86	1,53
293	$\lg \Gamma = 1,732 + 0,568 \lg X$	0,99	53	1,76
300	$\lg \Gamma = 1,694 + 0,593 \lg X$	0,95	49	1,69

Величина коэффициента $n > 1$ свидетельствует о физическом характере адсорбции спирта на поверхности активированного нефтяного кокса. Константа Фрейндлиха с ростом температуры снижается, что характерно для молекулярной адсорбции.

Участие микропор в процессе сорбции подтверждается хорошей аппроксимацией экспериментальных точек моделью Дубинина – Радужкевича (рис.5). Величина коэффициента ϵ не зависит от температуры, определяется равновесной концентрацией сорбтива и изменяется от 4,69 до 12,28 кДж/моль. Модель Дубинина – Радужкевича хорошо описывает данные эксперимента на нелинейном участке изотермы сорбции (табл.4).

Коэффициент корреляции при температуре 300 К для модели Дубинина – Радужкевича увеличивается, по сравнению с моделью Фрейндлиха, что свидетельствует об увеличении вклада микропор в сорбционный процесс при повышении температуры. Величина предельной сорбции снижается с ростом температуры, что характерно для молекулярной сорбции. Средняя свободная энергия адсорбции E , равная 5,6-6,1 кДж/моль (что менее 8 кДж/моль), также свидетельствует о протекании физической, а не химической сорбции.

Модель Дубинина – Радужкевича не учитывает влияние растворителя на химические превращения растворенных веществ, а также поверхностный заряд и диссоциацию функциональных

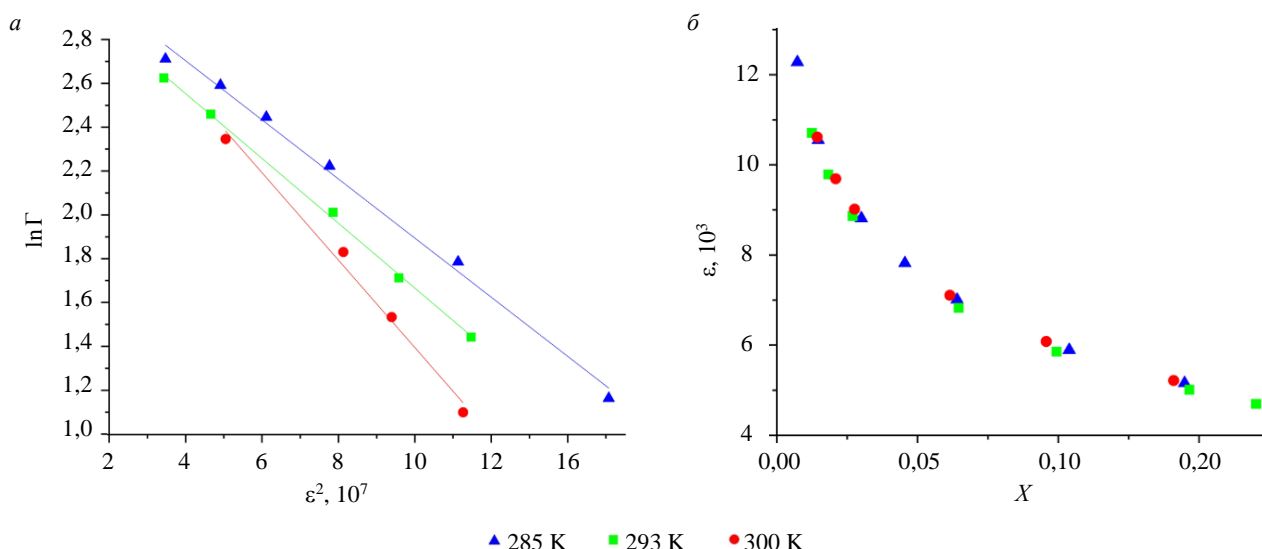


Рис.5. Линейная форма изотермы адсорбции Дубинина – Радужкевича (а) и зависимость коэффициента ε от температуры (б)

групп сорбента в сорбционной системе твердое тело – раствор [33]. Таким образом, модель Дубинина – Радужкевича не полностью описывает сорбционное взаимодействие.

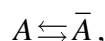
Таблица 4

Уравнение Дубинина – Радужкевича для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	$K_{DR} \cdot 10^7$	$E, \text{кДж/моль}$	Γ_{∞}
285	$\ln \Gamma = 3,242 - 0,135\varepsilon^2$	0,99	0,14	6,08	25,0
293	$\ln \Gamma = 3,145 - 0,148\varepsilon^2$	0,99	0,15	5,81	22,7
300	$\ln \Gamma = 3,080 - 0,159\varepsilon^2$	0,98	0,16	5,61	21,3

Для установления термодинамических характеристик сорбции модели Фрейндлиха и Дубинина – Радужкевича малоинформативны. Константу равновесия сорбции, тепловой эффект, энергию Гиббса предпочтительно рассчитывать, используя модель Ленгмюра в случае мономолекулярной сорбции на поверхности, или модель Темкина, если предполагается сорбция в порах сорбента.

В диапазоне концентраций, отвечающих линейному участку изотермы, сорбцию спирта на поверхности активированного нефтяного кокса при малых степенях заполнения поверхности можно описать квазихимическим уравнением



где A и \bar{A} – этиловый спирт в водном растворе и на поверхности сорбента соответственно.

Тогда эффективная константа равновесия процесса может быть записана следующим образом:

$$K_{eff} = \frac{[\bar{A}]}{a_A}, \quad (3)$$

где $[\bar{A}]$ – мольная доля спирта в фазе «сорбент»; a_A – активность спирта в равновесном водном растворе.

Уравнение (3) позволяет рассчитать константу равновесия на первом линейном участке изотермы сорбции, где выполняется закон Генри. Рассчитанные константы равновесия K_{eff} сорбции этилового спирта на активированном нефтяном коксе при различных температурах представлены в табл.5.



Таблица 5

T, K	$[\bar{A}]$	a_A	K_{eff}	$\Delta G, \text{кДж/моль}$
285	0,040	0,032	1,27	-0,56
293	0,052	0,055	0,96	0,11
300	0,038	0,065	0,58	1,35

Константа равновесия сорбции уменьшается с ростом температуры, что подтверждается выводом об экзотермичности процесса. Невысокое значение константы равновесия и величина энергии Гиббса от $-0,56$ до $1,35$ кДж/моль свидетельствуют об обратимости процесса.

Значения констант равновесия (табл.5) использовались для расчета энтальпии процесса сорбции по формуле (2), путем построения линейной зависимости $\ln K_p$ от T^{-1} . Коэффициент корреляции для уравнения аппроксимации $\ln K_p = \frac{3780}{T} - 13,00$ равен 0,986. Рассчитанное по угловому коэффициенту значение энтальпии сорбции равно $-31,42$ кДж/моль. В литературе не представлены термодинамические расчеты сорбции этанола из водного раствора на активированных углеродных материалах, поэтому сравнить полученные данные с активированными углями не представляется возможным.

Применение модели Ленгмюра с учетом неидеальности раствора сорбтива возможно при его концентрациях, незначительно превышающих область Генри (рис.6). По изотермам Ленгмюра, построенным с учетом неидеальности раствора, получены эффективные значения константы равновесия и энергии Гиббса (табл.6).

Увеличение температуры приводит к ухудшению применимости изотермы Ленгмюра, что, по-видимому, связано с усилением сорбции в порах активированного нефтяного кокса и согласуется с данными, полученными из анализа изотермы Дубинина – Радускевича.

Экспериментально полученная предельная сорбционная емкость с ростом температуры уменьшается и равна 15,0, 14,1 и 11,5 моль/кг для 285, 293 и 300 К соответственно. Однако при расчете по модели Ленгмюра предельная сорбционная емкость увеличивается от 29,60 до 67,43 моль/кг с ростом температуры с 285 до 300 К, что противоречит экспериментально полученной зависимости – уменьшению величины предельной сорбции с ростом температуры. Это связано с тем, что модель Ленгмюра не учитывает объемную сорбцию в микропорах активированного кокса, а рассматривает лишь монослой адсорбата на поверхности адсорбента.

Наиболее высокий коэффициент корреляции для всех трех температур дает модель Темкина (рис.7), которая не только учитывает неоднородность поверхности сорбента, но также и взаимодействие адсорбат – адсорбат, что имеет место в микропорах сорбента.

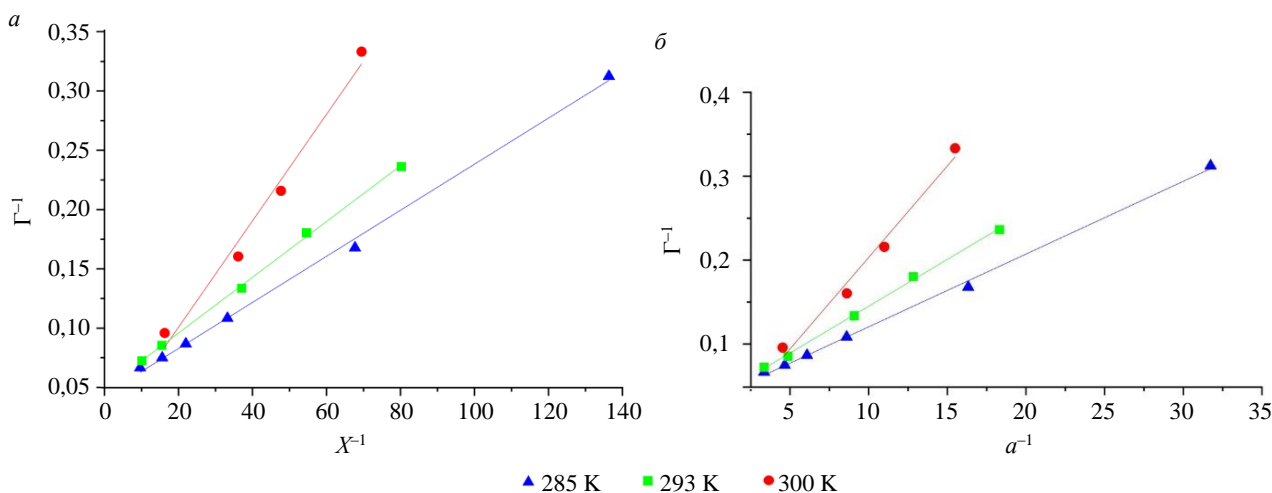


Рис.6. Изотермы Ленгмюра, построенные в расчете на концентрации (а) и активности (б)

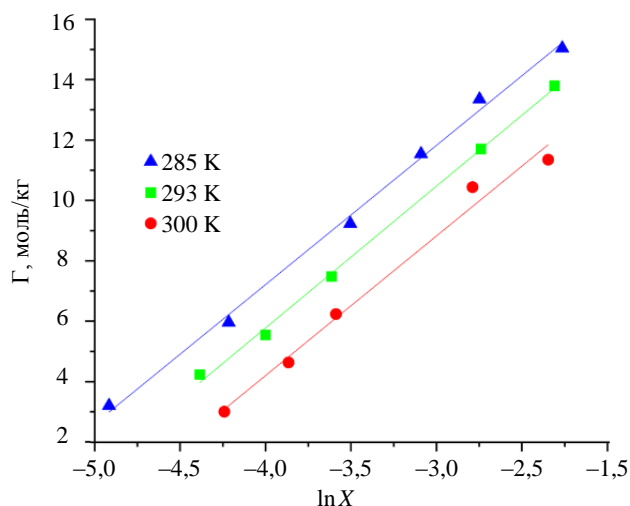


Рис.7. Линейная форма изотермы адсорбции Темкина

Значения констант равновесия K_T и энергий Гиббса, рассчитанных по модели Темкина, представлены в табл.7.

Более низкие значения изменения энергии Гиббса, полученное по модели Темкина, могут быть связаны как с преобладанием сорбции в порах по мере роста концентрации сорбтива, так и с тем, что модель Темкина получена в приближении идеального раствора.

Значения констант равновесия (табл.7) использовались для расчета энтальпии процесса сорбции по формуле (2), путем построения линейной зависимости $\ln K_p$ от T^{-1} . Коэффициент корреляции равен 0,997 для уравнения аппроксимации $\ln K_p = \frac{3137}{T} - 5,46$. Рассчитанное по

угловому коэффициенту значение энтальпии сорбции равно $-26,07$ кДж/моль.

Отрицательное значение энтальпии реакции говорит об экзотермичности процесса, а низкие значения энергии Гиббса от -13 до -12 кДж/моль – о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

Таблица 6

Уравнение Ленгмюра для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_L	Γ_{∞} , моль/кг	ΔG , кДж/моль
285	$\Gamma^{-1} = 0,034 + 0,009 / a$	0,99	3,90	29,60	-3,22
293	$\Gamma^{-1} = 0,033 + 0,011 / a$	0,99	3,00	29,85	-2,68
300	$\Gamma^{-1} = 0,015 + 0,022 / a$	0,98	0,68	67,43	0,96

Таблица 7

Уравнение Темкина для температур 285, 293 и 300 К

T, K	Уравнение аппроксимации	R^2	K_T	ΔG , кДж/моль
285	$\Gamma = 25,657 + 4,611 \ln X$	0,99	260	-13,18
293	$\Gamma = 24,561 + 4,696 \ln X$	0,99	187	-12,74
300	$\Gamma = 22,693 + 4,624 \ln X$	0,99	135	-12,24

Закон действующих масс описывает лишь начальный участок сорбции, где соблюдается закон Генри, а для описания процесса сорбции в целом лучше использовать значения, полученные по методу Темкина.

Таким образом, процесс сорбции этанола на активированном нефтяном коксе является физическим взаимодействием и протекает как на неоднородной поверхности, так и в микропорах сорбента. При этом полимолекулярная сорбция отсутствует. С повышением температуры увеличивается вклад микропор в общий сорбционный процесс.

Заключение. Изучена возможность использования отходов нефтепереработки – нефтяного кокса – с целью получения сорбента для органических соединений. Получен активированный нефтяной кокс с удельной поверхностью $1218 \text{ м}^2/\text{г}$, в котором не было обнаружено кислородсодержащих соединений (органических кислот или сложных эфиров), которые могли бы выступать в качестве функциональных поверхностных групп.

Процесс сорбции описывался с применением моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина – Радужкевича. Сорбция лучше всего описывается моделью Темкина, которая



не только учитывает неоднородность поверхности адсорбента, но также и взаимодействие адсорбат – адсорбат, что имеет место в микропорах сорбента.

Сорбция этанола на активированном нефтяном коксе является физическим взаимодействием и протекает преимущественно в микропорах сорбента. При повышении температуры увеличивается вклад микропор в общий сорбционный процесс.

Предельная сорбционная емкость этанола на активированном нефтяном коксе составила 11-15 моль/кг, что выше представленных в литературе [27, 42] значений для активированных углей (3-5 моль/кг). Более высокая сорбционная емкость полученного материала может быть связана с большей удельной площадью поверхности активированного кокса по сравнению с активированными углями. Таким образом, использование полученного материала для очистки воды от этанола является более экономически целесообразным.

Полученное значение энтальпии реакции для температурного диапазона 285-300 К составляет –26,07 кДж/моль. Отрицательное значение энтальпии говорит об экзотермичности процесса сорбции. Энергия Гиббса составляет –13,18, –12,74 и –12,24 кДж/моль для температур 285, 293 и 300 К соответственно. Такие низкие значения энергии Гиббса свидетельствуют о протекании процесса вблизи равновесного состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhichao Li, Liyuan Wu, Huijuan Liu *et al.* Improvement of aqueous mercury adsorption on activated coke by thiol-functionalization // *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 228. P. 925-934. DOI: [10.1016/j.cej.2013.05.063](https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.063)
2. Зубкова О.С., Пягай И.Н., Панкратьева К.А., Торопчина М.А. Разработка состава и исследование свойств сорбента на основе сапонита // *Записки Горного института*. 2023. Т. 259. С. 21-29. DOI: [10.31897/PMI.2023.1](https://doi.org/10.31897/PMI.2023.1)
3. Fatma Oguz Erdogan, Turkan Kocac. Highly Effective Activated Carbons from Turkish-Kozlu Bituminous Coal by Physical and KOH Activation and Sorption Studies with Organic Vapors // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. 2019. Vol. 17. Iss 5. № 20180071. DOI: [10.1515/ijcre-2018-0071](https://doi.org/10.1515/ijcre-2018-0071)
4. Song Ding, Yuran Li, Tingyu Zhu, Yangyang Guo. Regeneration performance and carbon consumption of semi-coke and activated coke for SO₂ and NO removal // *Journal of Environmental Sciences*. 2015. Vol. 34. P. 37-43. DOI: [10.1016/j.jes.2015.02.004](https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.02.004)
5. Kun Tong, Aiguo Lin, Guodong Ji *et al.* The effects of adsorbing organic pollutants from super heavy oil wastewater by lignite activated coke // *Journal of Hazardous Materials*. 2016. Vol. 308. P. 113-119. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2016.01.014](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.01.014)
6. Gogolinskiy K., Vinogradova A., Kopylova T. *et al.* Study of physicochemical properties of polyethylene gas pipelines material with a prolonged service life // *International Journal of Pressure Vessels and Piping*. 2022. Vol. 200. № 104825. DOI: [10.1016/j.ijpvp.2022.104825](https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104825)
7. Паишкевич М.А., Коротаева А.Э., Матвеева В.А. Экспериментальное моделирование системы болотных биогеоценозов для повышения эффективности очистки карьерных вод // *Записки Горного института*. 2023. Т. 263. С. 785-794.
8. Васильева М.А., Волчихина А.А., Морозов М.Д. Оборудование и технологии для проведения работ по дозакладке выработанного пространства // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2021. № 6. С. 133-144. DOI: [10.25018/0236-1493_2021_6_0_133](https://doi.org/10.25018/0236-1493_2021_6_0_133)
9. Vinogradova A., Gogolinskii K., Umanskii A. *et al.* Method of the Mechanical Properties Evaluation of Polyethylene Gas Pipelines with Portable Hardness Testers // *Inventions*. 2022. Vol. 7. Iss. 4. № 125. DOI: [10.3390/inventions7040125](https://doi.org/10.3390/inventions7040125)
10. Virla L.D., Montes V., Wu J. *et al.* Synthesis of porous carbon from petroleum coke using steam, potassium and sodium: Combining treatments to create mesoporosity // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 234. P. 239-247. DOI: [10.1016/j.micromeso.2016.07.022](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.07.022)
11. Rambabu N., Azargohar R., Dalai A.K., Adjaye J. Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications // *Fuel Processing Technology*. 2013. Vol. 106. P. 501-510. DOI: [10.1016/j.fuproc.2012.09.019](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.019)
12. Simin Liu, Yeru Liang, Wan Zhou *et al.* Large-scale synthesis of porous carbon via one-step CuCl₂ activation of rape pollen for high-performance supercapacitors // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. Vol. 6. Iss. 25. P. 12046-12055. DOI: [10.1039/c8ta02838a](https://doi.org/10.1039/c8ta02838a)
13. Gurten I.I., Ozmak M., Yagmur E., Aktas Z. Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K₂CO₃ // *Biomass Bioenergy*. 2012. Vol. 37. P. 73-81. DOI: [10.1016/j.biombioe.2011.12.030](https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.030)
14. Shida Liu, Haiyan Wang, Patrick Neumann *et al.* Esterification over Acid-Treated Mesoporous Carbon Derived from Petroleum Coke // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. Iss. 3. P. 6050-6058. DOI: [10.1021/acsomega.8b03472](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03472)
15. Jalilov A.S., Ruan G., Hwang C.C. *et al.* Asphalt-Derived High Surface Area Activated Porous Carbons for Carbon Dioxide Capture // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7. Iss. 2. P. 1376-1382. DOI: [10.1021/am508858x](https://doi.org/10.1021/am508858x)
16. Wu J., Montes V., Virla L.D., Hill J.M. Impacts of amount of chemical agent and addition of steam for activation of petroleum coke with KOH or NaOH // *Fuel Processing Technology*. 2018. Vol. 181. P. 53-60. DOI: [10.1016/j.fuproc.2018.09.018](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.09.018)
17. Montes V., Xiao Y., Wu J., Hill J.M. Distribution of potassium during chemical activation of petroleum coke: Electron microscopy evidence and links to phase behaviour // *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2023. Vol. 101. Iss. 5. P. 2621-2632. DOI: [10.1002/cjce.24677](https://doi.org/10.1002/cjce.24677)



18. *Fatma Oguz Erdogan*. Characterization of the Activated Carbon Surface of Cherry Stones Prepared by Sodium and Potassium Hydroxide // *Analytical Letters*. 2016. Vol. 49. Iss. 7. P. 1079-1090. DOI: [10.1080/00032719.2015.1065879](https://doi.org/10.1080/00032719.2015.1065879)
19. *Pearson R.G.* Hard and Soft Acids and Bases // *Journal of the American Chemical Society*. 1963. Vol. 85. № 22. P. 3533-3539. DOI: [10.1021/ja00905a001](https://doi.org/10.1021/ja00905a001)
20. *Pearson R.G.* Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry // *Inorganic Chemistry*. 1988. Vol. 27. P. 734-740. DOI: [10.1021/ic00277a030](https://doi.org/10.1021/ic00277a030)
21. *Chunlan Lu, Shaoping Xu, Changhou Liu*. The role of K_2CO_3 during the chemical activation of petroleum coke with KOH // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010. Vol. 87. Iss. 2. P. 282-287. DOI: [10.1016/j.jaap.2010.02.001](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.02.001)
22. *Hussaro K.* Preparation of activated carbon from palm oil shell by chemical activation with Na_2CO_3 and $ZnCl_2$ as impregnated agents for H_2S adsorption // *American Journal of Environmental Sciences*. 2014. Vol. 10. № 4. P. 336-346. DOI: [10.3844/ajessp.2014.336.346](https://doi.org/10.3844/ajessp.2014.336.346)
23. *Maulina S., Handika G., Irvan, Iswanto A.H.* Quality Comparison of Activated Carbon Produced From Oil Palm Fronds by Chemical Activation Using Sodium Carbonate versus Sodium Chloride // *Journal of the Korean Wood Science and Technology*. 2020. Vol. 48. № 4. P. 503-512. DOI: [10.5658/WOOD.2020.48.4.503](https://doi.org/10.5658/WOOD.2020.48.4.503)
24. *Xupei Zhu, Yi Fu, Gengshen Hu, Yang Shen et al.* CO_2 Capture with Activated Carbons Prepared by Petroleum Coke and KOH at Low Pressure // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013. Vol. 224. Iss. 1. № 1387. DOI: [10.1007/s11270-012-1387-y](https://doi.org/10.1007/s11270-012-1387-y)
25. *Eunji Jang, Seung Wan Choi, Seok-Min Hong et al.* Development of a cost-effective CO_2 adsorbent from petroleum coke via KOH activation // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 429. P. 62-71. DOI: [10.1016/j.apsusc.2017.08.075](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.075)
26. *Yu Shi, Jinwen Chen, Jian Chen et al.* Preparation and evaluation of hydrotreating catalysts based on activated carbon derived from oil sand petroleum coke // *Applied Catalysis A: General*. 2012. Vol. 441-442. P. 99-107. DOI: [10.1016/j.apcata.2012.07.014](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.014)
27. *Delgado J.A., Águado V.I., Uguina M.A. et al.* Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on BPL activated carbon with air regeneration // *Separation and Purification Technology*. 2015. Vol. 149. P. 370-380. DOI: [10.1016/j.seppur.2015.06.011](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.06.011)
28. *Baran P., Jodłowski G., Krzyżanowski A., Zarębska K.* Experimental testing of methanol sorption on selected coal samples from Upper Silesian Basin // *Geology, Geophysics & Environment*. 2014. Vol. 40. № 3. P. 261-269. DOI: [10.7494/geol.2014.40.3.261](https://doi.org/10.7494/geol.2014.40.3.261)
29. *Sergeev V.V., Cheremisina O.V., Fedorov A.T. et al.* Interaction Features of Sodium Oleate and Oxyethylated Phosphoric Acid Esters with the Apatite Surface // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. Iss. 3. P. 3016-3023. DOI: [10.1021/acsomega.1c06047](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06047)
30. *Курдюмов В.Р., Тимофеев К.Л., Мальцев Г.И., Лебедь А.Б.* Сорбционное извлечение ионов никеля (II) и марганца (II) из водных растворов // *Записки Горного института*. 2020. Т. 242. С. 209-217. DOI: [10.31897/PMI.2020.2.209](https://doi.org/10.31897/PMI.2020.2.209)
31. *Madero-Castro R.M., Vicent-Luna J.M., Peng X., Calero S.* Adsorption of Linear Alcohols in Amorphous Activated Carbons: Implications for Energy Storage Applications // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022. Vol. 10. Iss. 20. P. 6509-6520. DOI: [10.1021/acssuschemeng.1c06315](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c06315)
32. *Гендлер С.Г., Фазылов И.Р., Абашии А.Н.* Результаты экспериментальных исследований теплового режима нефтяных шахт при термическом способе добычи нефти // *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2022. № 6-1. С. 248-262. DOI: [10.25018/0236_1493_2022_61_0_248](https://doi.org/10.25018/0236_1493_2022_61_0_248)
33. *Hu Q., Zhang Z.* Application of Dubinin-Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis // *Journal of Molecular Liquids*. 2019. Vol. 277. P. 646-648. DOI: [10.1016/j.molliq.2019.01.005](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005)
34. *Черемисина О.В., Шенк Й., Черемисина Е.А., Пономарева М.А.* Термодинамическая модель ионообменных процессов на примере сорбции церия из сложносолевых растворов // *Записки Горного института*. 2019. Т. 237. С. 307-316. DOI: [10.31897/PMI.2019.3.307](https://doi.org/10.31897/PMI.2019.3.307)
35. *Cheremisina O.V., Ponomareva M.A., Bolotov V.A. et al.* Thermodynamic Characteristics of the Hydrogen Sulfide Sorption Process by Ferromanganese Materials // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. Iss. 3. P. 3007-3015. DOI: [10.1021/acsomega.1c06037](https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06037)
36. *Gendler S.G., Fazylov I.R.* Methods of regulation air temperature in the Russian oil mains / *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources*, 2019. Vol. 1. London: CRC Press. P. 16-21. DOI: [10.1201/9781003014577](https://doi.org/10.1201/9781003014577)
37. *Tagirov M.A., Zhirmov B.S., Gostkov E.V. et al.* Activation of petroleum coke to obtain catalyst substrates // *Coke and Chemistry*. 2011. Vol. 54. Iss. 10. P. 379-382. DOI: [10.3103/S1068364X11100103](https://doi.org/10.3103/S1068364X11100103)
38. *Ronglin Xiao, Shaoping Xu, Qingxue Li, Yanmin Su.* The effects of hydrogen on KOH activation of petroleum coke // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2012. Vol. 96. P. 120-125. DOI: [10.1016/j.jaap.2012.03.013](https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.03.013)
39. *Lee S.H., Choi C.S.* Chemical activation of high sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds // *Fuel Processing Technology*. 2000. Vol. 64. Iss. 1-3. P. 141-153. DOI: [10.1016/S0378-3820\(00\)00070-9](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00070-9)
40. *Mingbo Wu, Qingfang Zha, Jieshan Qiu et al.* Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods // *Fuel*. 2005. Vol. 84. Iss. 14-15. P. 1992-1997. DOI: [10.1016/j.fuel.2005.03.008](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.03.008)
41. *Kudinova A.A., Poltoratskaya M.E., Gabdulkhakov R.R. et al.* Parameters influence establishment of the petroleum coke genesis on the structure and properties of a highly porous carbon material obtained by activation of KOH // *Journal of Porous Materials*. 2022. Vol. 29. Iss. 5. P. 1599-1616. DOI: [10.1007/s10934-022-01287-1](https://doi.org/10.1007/s10934-022-01287-1)
42. *Hajilari M., Shariati A., Khosravi-Nikou M.* Mass transfer determination of ethanol adsorption on activated carbon: kinetic adsorption modeling // *Heat and Mass Transfer*. 2019. Vol. 55. Iss. 8. P. 2165-2171. DOI: [10.1007/s00231-019-02575-4](https://doi.org/10.1007/s00231-019-02575-4)

Авторы: Т.Е.Литвинова, д-р техн. наук, профессор, <https://orcid.org/0000-0002-0133-3400> (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия), А.А.Царева, аспирант, kudinovaapska@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9624-0660> (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия), М.Е.Полторацкая, лаборант, <https://orcid.org/0009-0003-4556-4600> (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия), В.А.Рудко, канд. техн. наук, исполнительный директор НЦ «Переработки ресурсов», <https://orcid.org/0000-0002-8527-6705> (Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, Санкт-Петербург, Россия).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.