

Исследование изотропных и игольчатых коксов методами ИК и ЯМР спектроскопии

© Лыршиков Сергей Юрьевич, Созинов Сергей Анатольевич,
Пригородова Анна Николаевна, Тупицын Александр Викторович

Федеральный исследовательский центр Угля и углекислоты СО РАН. пр. Советский, 18. г. Кемерово,
650025. Кемеровская область. Россия. Тел.: +7 (3842) 36-37-39. E-mail: serstud@mail.ru

*Ведущий направление; †Поддерживающий переписку

Ключевые слова: изотропные и игольчатые нефтяные коксы, спектроскопия ЯМР ^{13}C , степень ароматичности.

Аннотация

Существует четкая корреляция между эксплуатационными характеристиками графитовых электродов и структурными параметрами коксов, которые выявляются при исследовании их микроструктуры методами микроскопии. Формирование определенной микроструктуры кокса связано с молекулярной структурой исходного сырья и ее изменениями в процессе коксования. В ходе коксования происходят сложные структурные преобразования углеродного каркаса, направленные на его упорядочивание и приближение к графитоподобной структуре. Однако параллельно могут формироваться структурные дефекты вследствие терморазложения фрагментов полиареновых слоев. Эти дефекты приводят к пространственной неоднородности полученного кокса, приводящие к ухудшению технологических свойств коксов. Установление взаимосвязи молекулярного строения изотропных и анизотропных (игольчатых) коксов методами ЯМР и ИК спектроскопии является целью данной работы. В работе были охарактеризованы опытные промышленные образцы изотропного и игольчатого нефтяного кокса методами технического, элементного анализа и сканирующей электронной микроскопии и проведено исследование образцов методами ИК и твердотельной ЯМР спектроскопии. Показана взаимосвязь между молекулярной структурой и микроструктурой коксов, формирующейся в процессе коксования. По данным ИК спектроскопии предположено что изотропные коксы получены при более низкой температуре коксования. Методом ЯМР ^{13}C установлено различие в степени ароматичности изотропного и игольчатого коксов, а также различия в функционально-групповом составе макромолекулы этих коксов. В молекулярной структуре изотропных коксов в большей степени присутствуют алифатические цепочки, а в игольчатом коксе арилметильные функциональные группы. Изотропный кокс характеризуется большим содержанием кислородсодержащих ароматических фрагментов в сравнении с игольчатым коксом.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Лыршиков С.Ю., Созинов С.А., Пригородова А.Н., Тупицын А.В. Исследование изотропных и игольчатых коксов методами ИК и ЯМР спектроскопии. *Бутлеровские сообщения*. **2026**. Т.86. №5. С.71-76. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-71

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Лыршиков С.Ю., Созинов С.А., Пригородова А.Н., Тупицын А.В. Исследование изотропных и игольчатых коксов методами ИК и ЯМР спектроскопии. *Бутлеровские сообщения В*. **2026**. Т.13. №2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-71/ROI-jbc-B/26-13-2-5 (Russian)

The output for citing the English online version of the article:

Sergey Yu. Lyrshchikov, Sergey A. Sozinov, Anna N. Prigorodova, Alexandr V. Tupitsyn. Study of isotropic and needle cokes by IR and NMR spectroscopy methods. *Butlerov Communications B*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-71/ROI-jbc-B/26-13-2-5

Литература

- [1] X. Chen, Ch. Jiang, X. He, C. Zhang, Sh. Zhang, X. Lin, X. Lan. Optimization of the Carbonization Process for the Preparation of High-Grade Needle Coke Based on the Response surface method and microstructure analysis. *ACS Omega*. **2024**. Vol.9. P.46349-46361. DOI: 10.1021/acsomega.4c07382

- Полная исследовательская публикация** Лыршиков С.Ю., Созинов С.А., Пригородова А.Н., Тупицын А.В.
- [2] L. Gao, Y. Zhao, J. Yang, *et. al.* Structure and calcination characteristics of green coke in different parts of the delayed coking tower. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2024**. Vol.177. P.106378. DOI: 10.1016/j.jaap.2024.106378
- [3] P.A. Lefrank, S.L. Hoff, J.J. Stefanelli. Correlation of structural SEM data of cokes with graphite electrode performance. *Carbon*. **1989**. Vol.27. No.6. P.945-949. DOI: 10.1016/0008-6223(89)90046-8
- [4] J. Pan, G. Liao, R. Su, S. Chen, Z. Wang, L. Chen, L. Chen, X. Wang, Y. Guo. ¹³C solid-state NMR analysis of the chemical structure in petroleum coke during idealized in situ combustion conditions. *ACS Omega*. **2021**. Vol.6. P.15479-15485. DOI: 10.1021/acsomega.1c02055
- [5] A.A. Kudinova, M.E. Poltoratckaya, R.R. Gabdulkhakov, *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. *J. Porous Mater.* **2022**. Vol.29. No.5. P.1599-1616. DOI: 10.1007/s10934-022-01287-1.
- [6] Y. Song, S. Lei, J. Li, *et. al.* In situ FT-IR analysis of coke formation mechanism during Co-pyrolysis of low-rank coal and direct coal liquefaction residue. *Renew. Energy*. **2021**. Vol.179. P.2048-2062. DOI: 10.1016/j.renene.2021.08.030
- [7] H. Song, G. Liu, J. Zhang, *et. al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method. *Fuel Process. Technol.* **2017**. Vol.156. P.454-460. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.10.008
- [8] M.A. Serio, D.G. Hamblen, J.R. Markham, *et al.* Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory. *Energy & Fuels*. **1987**. Vol.1. No.2. P.138-152. DOI: 10.1021/ef00002a002
- [9] A.A. Kudinova, M.E. Poltoratckaya, R.R. Gabdulkhakov, *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. *J. Porous Mater.* **2022**. Vol.29. No.5. P.1599-1616. DOI: 10.1007/s10934-022-01287-1
- [10] Y. Song, S. Lei, J. Li, *et. al.* In situ FT-IR analysis of coke formation mechanism during Co-pyrolysis of low-rank coal and direct coal liquefaction residue. *Renew. Energy*. **2021**. Vol.179. P.2048-2062. DOI: 10.1016/j.renene.2021.08.030
- [11] H. Song, G. Liu, J. Zhang, *et. al.* Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method. *Fuel Process. Technol.* **2017**. Vol.156. P.454-460. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.10.008
- [12] Zh. Niua, G. Liub, H. Yinb, Ch. Zhoub. Devolatilization behaviour and pyrolysis kinetics of coking coal based on the evolution of functional groups. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **2018**. Vol.134. P.351-361. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.06.025
- [13] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvu, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson. Modelling one- and two-dimensional solid state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*. **2002**. Vol.40. P.70-76. DOI: 10.1002/mrc.984
- [14] Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. Москва: Издательство МГУ. **2003**. 556с.
- [15] Sergey Yu. Lyrshchikov, Sergey A. Sozinov, Anna N. Prigorodova, Alexandr V. Tupitsyn. Study of isotropic and needle cokes by IR and NMR spectroscopy methods. *Butlerov Communications B*. **2026**. Vol.13. No.2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-71/ROI-jbc-B/26-13-2-5
- [16] Лыршиков С.Ю., Созинов С.А., Пригородова А.Н., Тупицын А.В. Исследование изотропных и игольчатых коксов методами ИК и ЯМР спектроскопии. *Бутлеровские сообщения В*. **2026**. Т.13. №2. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-71/ROI-jbc-B/26-13-2-5 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/26-13-2-5

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-5-71/ROI-jbc-B/26-13-2-5

**Study of isotropic and needle cokes by IR
and NMR spectroscopy methods**

Sergey Yu. Lyrshchikov, Sergey A. Sozinov, Anna N. Prigorodova, Aleksandr V. Tupitsyn

*Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of SB RAS. Soviet Ave., 18. Kemerovo, 650024.
Kemerovo Region. Russia. Phone: +7 (3842) 36-37-39. E-mail: serstud@mail.ru*

*Supervising author; *Corresponding author

Keywords: isotropic and needle petroleum cokes, ^{13}C NMR spectroscopy, degree of aromaticity.

Abstract

There is a clear correlation between the performance characteristics of graphite electrodes and the structural parameters of cokes, which are revealed by microscopic examination of their microstructure. The formation of a specific coke microstructure is linked to the molecular structure of the feedstock and its changes during the coking process. During coking, complex structural transformations of the carbon framework occur, aimed at ordering it and bringing it closer to a graphite-like structure. However, structural defects can simultaneously form due to the thermal decomposition of fragments of the polyarene layers. These defects lead to spatial inhomogeneity in the resulting coke, leading to deterioration in the technological properties of the cokes. Establishing the relationship between the molecular structure of isotropic and anisotropic (acicular) cokes using NMR and IR spectroscopy is the goal of this study. This study characterized pilot industrial samples of isotropic and needle petroleum coke using technical and elemental analysis and scanning electron microscopy, and examined the samples using IR and solid-state NMR spectroscopy. A relationship between the molecular structure and microstructure of the cokes formed during coking was demonstrated. IR spectroscopy data suggested that isotropic cokes were obtained at lower coking temperatures. ^{13}C NMR revealed differences in the degree of aromaticity between isotropic and needle cokes, as well as differences in the functional group composition of their macromolecules. The molecular structure of isotropic cokes is dominated by aliphatic chains, while needle coke is dominated by arylmethyl functional groups. Isotropic coke is characterized by a higher content of oxygen-containing aromatic fragments compared to needle coke.