

УДК 665.7.033.28

DOI: 10.15372/KhUR20180606

Структура асфальтенов каменноугольного пека

С. А. СОЗИНОВ, Л. В. СОТНИКОВА, А. Н. ПОПОВА, Л. М. ХИЦОВА, Р. П. КОЛМЫКОВ, В. Ю. МАЛЫШЕВА,
С. Ю. ЛЫРЩИКОВ, С. А. КРАСНОВ, З. Р. ИСМАГИЛОВ

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
Кемерово (Россия)

E-mail: sozinov71@mail.ru

Аннотация

В последнее время активно исследуются побочные продукты переработки нефти и ожижения угля – асфальтены. Данные о структуре макромолекул и морфологических характеристиках агрегатов асфальтенов преимущественно получены в области нефтехимических технологий. Известно, что концентрация асфальтенов в растворе и присутствие добавок различной химической природы влияют на структуру их ассоциатов. Особый интерес представляют данные о формировании планарных ассоциатов асфальтенов и конденсированных графитоподобных структур. В связи с оптимизацией условий графитации анодной массы ранее исследовались асфальтены каменноугольного пека (β -фракция). В качестве эффективного связующего при термической обработке анодной массы наилучшим образом себя проявили пеки с высоким содержанием β -фракции. Процессы структурирования макромолекул асфальтенов каменноугольного пека в растворах не изучались.

В настоящей работе с использованием комплекса физико-химических методов исследованы структурные характеристики макромолекул асфальтенов среднетемпературного каменноугольного пека (КУП). Асфальтены β -фракции пека выделяли по методике избирательно растворимых групп, в качестве селективных растворителей использованы толуол и гексан. Для формирования пленок асфальтенов выбран 0.01 % раствор асфальтенов в толуоле. Показано, что структурные фрагменты молекул асфальтенов КУП содержат преимущественно конденсированные ароматические соединения с числом ядер 3–7, содержание алкильных заместителей C11 и более практически не определяется, поэтому строение молекул асфальтенов КУП может быть описано моделью Спейта. Коксовый остаток асфальтенов КУП по данным РФА характеризуется наличием кристаллитов из нафтеноароматических слоев. Эти структуры состоят из пакетов в 7–8 слоев размером 20–25 Å, графитоподобные, межслоевое расстояние 3.42 Å.

Ключевые слова: каменноугольный пек, асфальтены, коксовый остаток, структурные фрагменты, пленки

ВВЕДЕНИЕ

Получение углеродных материалов и исследование их свойств – актуальные задачи современного материаловедения. Особый научно-практический интерес к материалам этого типа связан со множеством разновидностей аллотропных модификаций углерода, на основе которых можно получать материалы с разнообразными и даже уникальными физико-химическими свойствами.

В последнее время остро стоит проблема получения двумерных нанослоев графита большой площади, вплоть до однослойного монокристаллического графена [1]. Известные

методы получения графена, как правило, основаны на механическом или химическом расщеплении природного или пиролитического графита [2–4], а также с эпитаксиальным ростом графеновых пленок [5]. Наибольших практических успехов при создании пленок графена большой площади удалось достичь с помощью методов химического осаждения графена из газовой фазы на подложках из кремния и никеля. Показано, что такие пленки состоят из доменов одно- и двуслойного графена с латеральными размерами всего примерно 5 мкм [6]. Недавно авторы [7] сообщили о получении электропроводящих углеродных нанослоев толщиной от 13 до 41 нм из угле-

водородных прекурсоров, полученных путем самосборки макромолекул асфальтенов. Следовательно, можно предположить, что выбранное направление исследований имеет не только научный, но и практический интерес.

Асфальтены – высокомолекулярные вещества, компоненты нефти и каменноугольного угля, от природы склонные к формированию коллоидных, упорядоченных структур [8, 9, 16], образующихся путем самосборки и стекинга макромолекул. Под воздействием света, кислорода воздуха и температуры в процессе хранения такие структуры переходят в не растворимую в традиционных растворителях модификацию, а под воздействием концентрированной серной кислоты превращаются в карбены и карбоиды [9].

Структура макромолекул асфальтенов исследуется уже на протяжении длительного времени [10–15]. Сегодня наиболее подробно изучены асфальтены нефти [8]. Их можно выделить как из различных природных ископаемых, так и из продуктов их переработки, с чем связаны значительные различия в структуре и химическом составе асфальтенов различной природы. Сравнительные исследования асфальтенов, выделенных из угля и нефти, выявили различия в их структуре [17, 18]. Показано, что средняя молекулярная масса молекул асфальтенов угля в два раза выше, чем у асфальтенов нефти. Молекулы угольных асфальтенов имеют более короткие алкильные цепи и более крупные ароматические ядра, чем их аналоги, полученные из нефти, с одинаковой молекулярной массой [19]. Однако в среднем типичные нефтяные и угольные асфальтены имеют одинаковое количество ароматических колец в поликонденсированных ядрах молекул (~8 колец) и отличаются по длине алкильных боковых цепей: у асфальтенов нефти она примерно в пять раз больше.

Слабо изучены асфальтены, выделяемые из вторичных продуктов переработки нефти и угля, – асфальтены каменноугольного и нефтяного пеков. Исследования структуры асфальтенов каменноугольного пека (β -фракция) практически не проводятся, хотя их практическое значение широко описано в литературе. Известна их роль при получении углеродных материалов с использованием каменноугольного пека (КУП) в качестве связую-

щего [4, 19–22]. Для успешной графитации пек оптимального состава должен отличаться высокой долей β -фракции. Отдельный интерес представляют работы по изучению закономерностей процесса самоорганизации молекул асфальтенов нефти в растворах. Исследование процессов агрегирования и коагуляции нефтяных асфальтенов показало, что ими можно управлять с помощью ингибиторов, в качестве которых обычно используются ПАВ и органические растворители [8, 9]. Так, в [8, 23, 24] исследовано поведение молекулярных ассоциатов нефтяных асфальтенов в толуоле. Следует отметить, что природа и закономерности образования ассоциатов асфальтенов нефти различной формы последнее время активно изучаются в теоретических работах [25, 26].

Настоящая работа посвящена характеристике структуры макромолекул гексан-нерастворимых асфальтенов КУП [27–29] на основе данных термогравиметрического анализа (ТГА), а также данных исследования продуктов термодеструкции асфальтенов методами газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГЖ-ХМС), рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, инфракрасной (ИК) спектроскопии и элементного анализа. Полученные данные о составе структурных групп макромолекул асфальтенов и химическом составе продуктов термической деструкции асфальтенов будут использованы для понимания процессов самоорганизации и стекинга макромолекул асфальтенов и формирования новых подходов для получения 2D-слоев графита большой площади.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены (β -фракция) выделяли из гранулированного среднетемпературного КУП ($T_{пл} \sim 87^\circ\text{C}$) производства ОАО “Алтай-Кокс” по методике избирательно растворимых групп [28], в качестве селективных растворителей использовали толуол и гексан. Для извлечения фракции асфальтенов, наиболее склонных к реакциям ассоциации, обработку растворителями проводили при комнатной температуре. Гексан-нерастворимые асфальтены из толуольного экстракта выделяли разбав-

лением экстракта гексаном. После разбавления раствор выдерживали 24 ч, выпавший осадок фильтровали и промывали гексаном, сушили при температуре 80 °С для удаления остатков гексана. Полученные образцы исследовали методами термического анализа и ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр “Инфралюм ФТ-81”).

Пленки получали из 0.01 % толуольного раствора гексан-нерастворимых асфальтенов путем нанесения на стеклянные пластинки, которые затем подвергали термической обработке в электрокамерной печи ЭКПС-10В. Выбор концентрации раствора сделан на основании данных работы [10].

Исследование процесса термического разложения образцов проводили методом ТГА на дериватографе NETZSCH STA 409 PC/PG в инертной атмосфере в диапазоне температур от 40 до 650 °С при скорости нагрева 5 °С/мин. Образующиеся в ходе термолиза асфальтенов летучие продукты конденсировали в ловушке при температуре -10 °С, затем экстрагировали в гексан и анализировали методом ГЖХ-МС на хроматографе Agilent 6890N с масс-селективным детектором Agilent 5973. Коксовый остаток термической деструкции асфальтенов анализировали методами РФА (рентгеновский порошковый дифрактометр Bruker D8, СЭМ (JEOL JSM-6390), ПЭМ JEOL JEM 2100 и элементного анализа (ИСП ОЭС iCAP 6000 Duo).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные ТГА. Изменение массы образца в ходе повышения температуры (ТГ-кривая) показывает, что асфальтены КУП начинают терять массу при довольно низкой температуре, первый минимум расположен при температуре около 100 °С. Более активное разложение происходит в интервале температур 200–550 °С. По завершению процесса при температуре 650 °С остаточная масса образца составила 44.75 %. Разложение асфальтенов КУП в широком интервале температур указывает на их неоднородный состав, а аппроксимация широкого пика ДТГ-кривой указывает на наличие трех экстремумов – при температурах 322, 435 и 498 °С. Максимальная скорость термической

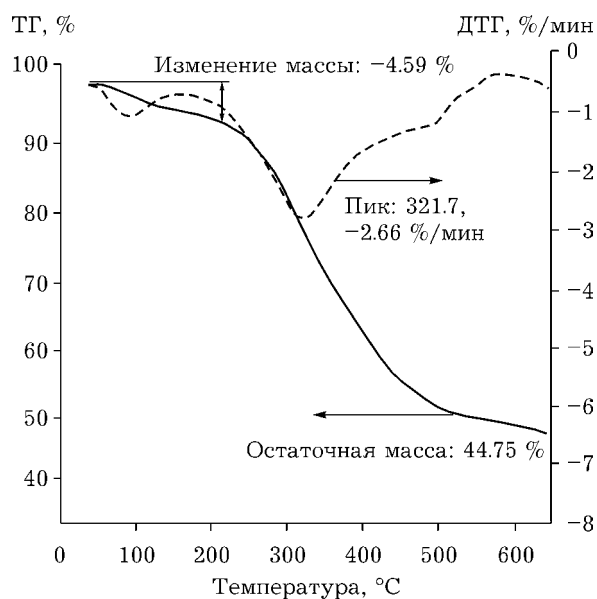


Рис. 1. ТГ- и ДТГ-кривые разложения асфальтенов КУП.

деструкции асфальтенов отмечена на ДТГ-кривой при 321 °С. Такой процесс разложения асфальтенов КУП может быть обусловлен широким диапазоном распределения по молекулярной массе или особенностями структурной организации отдельных полифункциональных компонентов молекул с различной термической устойчивостью.

Анализ хроматографических данных и данных масс-спектрограмм продуктов разложения асфальтенов показал, что в составе продуктов термического разложения асфальтенов КУП обнаруживаются конденсированные ароматические соединения, молекулы которых состоят только из четного количества атомов углерода от С14 до С24 (~94 %), а также кислород- и серосодержащие гетероароматические соединения (~6 %). Количество ароматических ядер в молекулах варьируется от 3 до 7. Распределение ароматических соединений по содержанию атомов углерода характеризуется максимумом при С20 (25.48 %), а 18.72 % этих соединений идентифицированы как бенз(а)-пирен и его изомеры.

Твердый остаток асфальтенов КУП отличается характерным блеском. Согласно данным СЭМ (рис. 2), частицы коксового остатка имеют вид переплетенных волокон.

Исследование частиц коксового остатка методом РФА выявило присутствие в них гра-

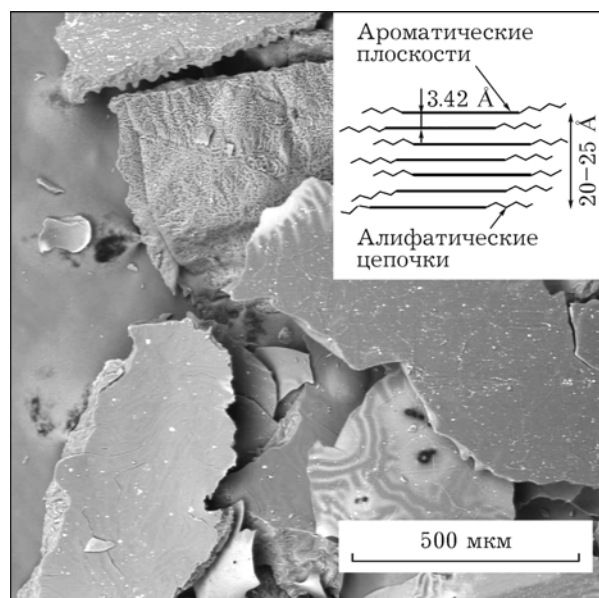


Рис. 2. Микрофотографии частиц коксового остатка асфальтенов КУП. Образец нагревали до 650 °С.

фитоподобных структур. Установлено, что молекулы изучаемых асфальтенов состоят из 7–8 слоев конденсированных нафтеново-ароматических углеводородов. Расстояние между слоями составляет 3.42 Å, а толщина сформированных ими пачек – 20–25 Å.

По-видимому, макромолекулы асфальтенов состоят из конденсированных ароматических колец, соединенных алифатическими и гетероатомными мостиками.

По данным ИК-спектроскопии, макромолекулы асфальтенов имеют в структуре ароматические и алифатические фрагменты (рис. 3, а). Полосы поглощения с частотой 3069 см⁻¹ и 1444, 1601 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям связи С–Н и ароматического кольца соответственно; интенсивная полоса при 751 см⁻¹ указывает на присутствие групп (СН₂)_n, а полосы поглощения при 2946 и 2875 см⁻¹ соответствуют колебаниям групп СН₃ и СН₂ в алканах. Нагрев в воздушной атмосфере до температуры 500 °С привел к изменению структурно-группового состава вещества: исчезли полосы поглощения, соответствующие колебаниям ароматического кольца. Одновременно в ИК-спектре появилась новая группа полос, относящихся к колебаниям двойных связей С=С и С=О, что характерно для окисленных конденсированных ароматических

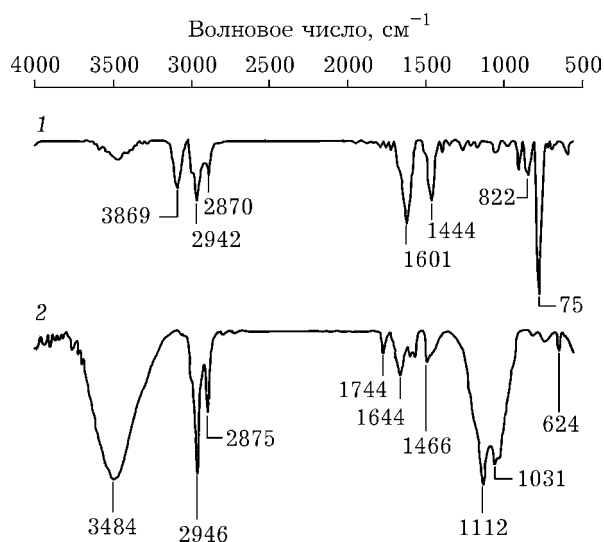


Рис. 3. ИК-спектры пленки асфальтенов КУП, полученной из 0.1 % толуольного раствора (1), твердого остатка пленки после нагревания до 500 °С (2).

структур (см. рис. 3, б). Нагрев до температуры 800 °С в инертной среде привел к снижению интенсивности полос поглощения конденсированных структур, что указывает на карбонизацию вещества без окисления.

Согласно результатам элементного анализа методом ИСП ОЭС, в образцах коксовых остатков асфальтенов, полученных при нагревании до 800 °С в инертной атмосфере, содержится сера (~2 мас. %), железо (0.006 мас. %), а также кремний (следы).

В ходе исследования морфологии и структуры пленок получены данные о формировании ассоциатов асфальтенов КУП. На рис. 4, а изображены фрагменты пленок асфальтенов, полученные методом СЭМ и ПЭМ. По данным ПЭМ, пленки асфальтенов содержат включения с рыхлыми агломератами размерами до 100 нм сферической формы, которые состоят из частиц размером ~5 нм (см. рис. 4, б).

Согласно данным РФА, пленки асфальтенов до термической обработки аморфны. Однако, согласно данным ПЭМ, наряду с типичными отдельными слоями ароматических структур аморфных асфальтенов, имеются области с упорядоченными (ориентированными) слоями (см. рис. 4, в). Наличие в образцах пленок графитоподобных частиц, образованных поляидерными конденсированными структу-

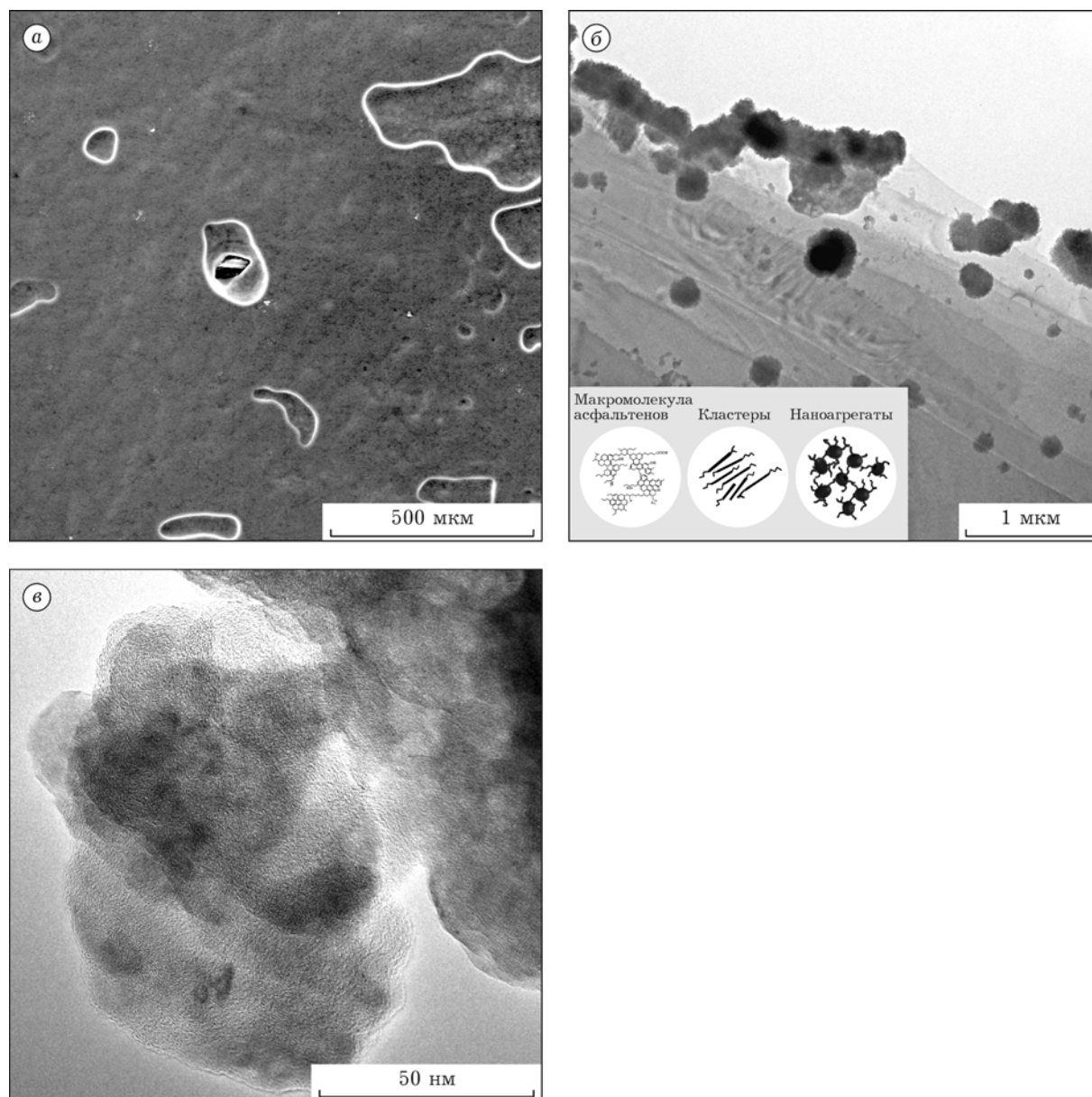


Рис. 4. Изображения СЭМ (а) и ПЭМ (б, в) участков пленок асфальтенов.

рами асфальтенов, существование которых показано в работах [30, 31], указывает на то, что после упорядочения таких частиц на поверхности подложки в процессе пиролиза пленки могут формироваться протяженные 2D-слои с графитоподобной структурой. Таким образом, для получения наноструктурированных пленок необходимо определить условия формирования в растворе только планарных ассоциатов асфальтенов КУП и решить задачу топографического позициониро-

вания планарных ассоциатов на поверхности подложки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что структурные фрагменты макромолекул асфальтенов КУП содержат преимущественно конденсированные ароматические структуры с числом ядер от 3 до 7, содержание алкиль-

ных заместителей с С11 и более практически не определяется, поэтому строение молекул асфальтенов КУП может быть описано моделью Спейта [32]. Коксовый остаток асфальтенов КУП, по данным РФА, характеризуется наличием кристаллитов из нафтеноароматических слоев, эти структуры состоят из пачек в 7–8 слоев толщиной 20–25 Å и являются графитоподобными с межслоевым расстоянием 3.42 Å.

Исследование закономерностей самоорганизации и стекинга макромолекул асфальтенов при формировании асфальтеновых структур на поверхности подложки может открыть новую перспективу для решения задачи получения 2D-слоев графита большой площади.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9).

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 2010. Vol. 35. P. 52–71.
- Алексенский А. Е., Брунков П. Н., Дидейкин А. Т., Кириленко Д. А., Кудашова Ю. В., Саксеев Д. А., Севрюк В. А., Шестаков М. С. // *Журн. техн. физики*. 2013. Т. 83, № 11.
- Пат. РФ 2511073 № 2012146824/28, 2014.
- Barnakov Ch. N., Khokhlova G. P., Popova A. N., Sozinov S. A., Ismagilov Z. R. // *Euras. Chem.-Techn. J.* 2015. Vol. 17, No. 2. P. 87–93.
- Коваленко С. Л., Павлова Т. В., Андрюшечкин Б. В., Канищева О. И., Ельцов К. Н. // *Письма в ЖЭТФ*. 2017. Т. 105, вып. 3. С. 170–174.
- Латышев Ю. И., Шустин Е. Г., Латышев А. Ю., Исаев Н. В., Щепкин А. А., Быков В. А. // *Тез. докл. 2-го Международн. форума по нанотехнологиям*. Москва, октябрь 2009 г. с. 465–467.
- Qu W.-H., Guo Yu.-B., Shen W., Li W.-C. // *J. Phys. Chem.* 2016. No. 6. P. 1–28.
- Коржов Ю. В., Орлов С. А. // *Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327, № 12. С. 62–74.
- Хуснутдинов И. Ш., Бухаров С. В., Гончарова И. Н. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 44 с.
- Wang L. P., Zhou Y., Qiu J.S. // *New Carbon Mater.* 2011. No. 26. P. 204–210.
- Wang L. P., Zhou Y., Qiu J.S. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2013. No. 174. P. 67–73.
- Yingxian Z., Ying Y. // *Fuel Proc. Technol.* 2011. No. 92. P. 977–982.
- Magaril R. Z., Aksenova I. // *Tyumen Polytechnic Institute. Translated from Khimiya i Tekhnologiya Topliv i Masel*. 1970. No. 7. P. 22–24.
- Moschopedis S. E., Parkash S., Speight J.G. // *Fuel*. 1978. Vol. 57. P. 431–434.
- Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. No. 110. P. 1327–1332.
- Злобин А. А. // *Вестн. ПНИНУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело*. 2015. № 15. С. 57–72. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7
- Andrews A. B., Edwards J. C., Pomerantz A. E., Mullins O. C., Nordlund D., Norinaga K. // *Energy Fuels*. 2011. No. 25. P. 3068–3076.
- Hurt M. R., Borton D. J., Choi H., Kenttamaa H. I. // *Fuels*. 2013. P. 1–18.
- Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Попова А. Н., Хицова Л. М. // *Кокс и химия*. 2015. № 7. С. 41–47.
- Хохлова Г. П., Барнаков Ч. Н., Попова А. Н. // *Кокс и химия*. 2016. № 1. С. 29–36.
- Хохлова Г. П., Мальшева В. Ю., Барнаков Ч. Н., Попова А. Н., Исмагилов З. Р. // *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та*. 2013. № 5 (99). С. 21–24.
- Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П., Попова А. Н., Романенко А. И., Брянцев Я. А. // *Кокс и химия*. 2017. № 7. С. 21–27.
- Чалых Е. Ф. *Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий*. М.: Металлургия, 1972. 432 с.
- Акбарзаде К., Хаммани А., Харт А., Чжан Д., Альберта Э., Аллесон С., Крик Д., Кабир Ш., Джамалуддин А., Маршал А., Роджерс Р., Малинс О., Солбаккен Т. // *Нефтегазовое обозрение*. 2007. С. 28–53.
- Доломатов М. Ю., Шуткова С. А., Дезорцев С. В. // *Журн. структ. химии*. 2012. Т. 53, № 3. С. 569–573.
- Шуткова С. А., Доломатов М. Ю. // *Башк. хим. журн.* 2016. Т. 23, № 3. С. 15–19.
- Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Колмыков Р. П. // *Бутлеров. сообщения*. 2017. Т. 51, № 7. С. 75–80.
- Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Колмыков Р. П., Руссаков Д. М. // *Кокс и химия*. 2018. № 2. С. 47–52.
- Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Хицова Л. М. // *Кокс и химия*. 2018. № 11. С. 1–7.
- Булатова О. Ф., Злотский С. С., Зорина Л. Н., Михайлова Н. Н., Назаров М. Н., Пузин Ю. И., Рольник Л. З., Сергеева Л. Г., Шевляков Ф. Б., Сираева И. Н. *Курс лекций по дисциплине “Химия нефти и газа” / под ред. С. С. Злотского и Л. Н. Зориной*. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. 54 с.
- Trejo F., Ancheyta J., Rana M. S. // *Energy & Fuels*. 2009. No. 23. P. 429–439.
- Speight J. C., Moschopedis S. E. // *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 1981. 195 p.