

УДК 665.7.033.28

DOI: 10.15372/ChUR2019185

## Исследование молекулярной структуры асфальтенов каменноугольного пека

С. А. СОЗИНОВ, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ, В. Ю. МАЛЫШЕВА, Л. М. ХИЦОВА, Л. В. СОТНИКОВА,  
О. С. ЕФИМОВА, А. Н. ПОПОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

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

E-mail: sozinov71@mail.ru

### Аннотация

Исследован структурно-групповой состав асфальтенов каменноугольного пека методами ядерного магнитного резонанса, ИК-спектроскопии, термического анализа и хромато-масс-спектрометрии. Показано, что углеводородный скелет средней гипотетической макромолекулы асфальтенов может рассматриваться как совокупность конденсированных ароматических ядер переконденсированного типа из семи колец, которые имеют алкильные заместители и соединительные мостики, состоящие в среднем из двух атомов С. При этом в предполагаемой структуре содержится один атом S в среднем на 500 атомов С, N или O – на 50 или 167 атомов С соответственно, и один атом H на два атома С. Соотношение различных структурных единиц в порошке асфальтенов следующее: на одну S-содержащую структуру приходится 4–5 N- и 1.3–1.7 O-содержащие структуры. Атомы S содержатся в тиофеноподобных, термически стабильных фрагментах структуры и переходят в коксовый остаток. Кислород входит в состав термически нестабильных карбоксильных и фенольных групп, разлагающихся с выделением CO<sub>2</sub> при нагревании выше 300 °С, а также в состав ароматических эфиров, переходящих в коксовый остаток. Результаты исследования структурно-группового состава, полученные различными методами, хорошо согласуются и в дальнейшем позволят смоделировать структурную единицу молекулы асфальтена.

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, асфальтены, состав, молекулярная структура

### ВВЕДЕНИЕ

При исследовании процессов, происходящих в ходе получения углеграфитовых материалов из тяжелых продуктов переработки природных источников углеводородов, установлено, что фракция асфальтенов может стать перспективным экономически выгодным источником для получения практически важных продуктов [1]. В состав асфальтенов входят высокомолекулярные компоненты углеводородного сырья, отличающиеся по растворимости как вещества, растворимые в толуоле и нерастворимые в алканах. Асфальтены обладают слоисто-блочной надмолекулярной организацией макромолекул,

имеющих кристаллоподобное протурбостратное строение; не имеют строго определенного состава и характеризуются набором структурных и функциональных групп, включенных в макромолекулы с широким распределением молекулярных масс [2–5]. При этом в литературе описано множество различных моделей строения гипотетической молекулы асфальтенов, которые удовлетворительно описывают основные свойства вещества [6, 7]. Следует отметить, что, как правило, исследования асфальтенов направлены на поиск путей предотвращения их агрегации, затрудняющей добычу и транспортировку нефти [9]. Однако изучение процесса самоорганизации макромолекул асфальтенов может

помочь в решении некоторых вопросов нанотехнологий, в частности, в поиске новых путей получения упорядоченных слоев предшественников углеродистых материалов [8, 10–15].

Хотя определить состав и строение отдельных макромолекул асфальтенов не представляется возможным, информация о функционально-групповом составе важна для понимания закономерностей протекания процессов самоорганизации макромолекул при формировании упорядоченных форм. Кроме того, функционально-групповой состав асфальтенов в зависимости от источника их происхождения различен. В этой связи на первом этапе поиска путей создания новых функциональных материалов на основе тяжелых продуктов углехимии (пеки, битумы, каменноугольные смолы) необходимо исследовать функционально-групповой состав и структуру всех компонентов, включая асфальтены. Сложность поставленной задачи заключается в том, что при характеристике состава и строения макромолекул асфальтенов недостаточно данных отдельных методов исследования [16], так как почти все получаемые традиционными методами данные о строении асфальтенов по различным причинам имеют ограничения. Так, по данным ИК-спектроскопии нельзя определить количественные соотношения функциональных групп. Ограничение метода связано с влиянием дисперсности частиц на процессы рассеивания и поглощения рабочего излучения [16]. Наличие ассоциатов в растворах осложняет их исследование методом ЯМР [16]. Выделение асфальтенов из многокомпонентных продуктов приводит к тому, что после флокуляции осадка, преимущественно содержащего фракцию асфальтенов, сложно качественно отделить их молекулы от сопутствующих молекул мальтенов, обеспечивающих коллоидную устойчивость асфальтенов в растворе, а также от молекул растворителя. В зависимости от содержания мальтенов и растворителя данные элементного, термического и других методов анализа можно интерпретировать различным образом.

В связи с этим в настоящей работе для характеристики функционально-группового состава и структуры асфальтенов каменноугольного пека применен комплексный подход, включающий использование различных физико-химических методов: химический элементный анализ, ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и ИК-спектроскопия, дифференциальный термический анализ в сочетании с хромато-масс-спектрометрией (ХМС). Результаты, полученные комплексом методов, позволяют как

уточнить структуру макромолекул асфальтенов каменноугольного пека, так и проверить достоверность полученных данных отдельными методами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены выделялись из толуольного экстракта среднетемпературного каменноугольного пека (КУП) (температура размягчения примерно 87 °С) разбавлением *n*-гексаном. Для этого получали экстракт из 4 г КУП и 50 мл толуола. Толуольный экстракт КУП содержит  $\beta$ - и  $\gamma$ -фракции пека – асфальтены и мальтены соответственно. Осаждение асфальтенов проводилось добавлением 200 мл *n*-гексана. Для интенсификации перемешивания в ходе осаждения использовали ультразвук. После флокуляции осадок выдерживался в растворе в течение 1 сут, затем отфильтровывался и отмывался от мальтенов, далее высушивался при температуре 80 °С. Полученные образцы различались условиями осаждения: без ультразвука (образцы А1 и А2) и в присутствии ультразвуковой обработки (образцы А3 и А4). Кроме того, образцы различались интенсивностью промывания асфальтенов от соосаждающихся мальтенов. Для образцов А2 и А4 количество стадий промывки от мальтенов увеличено в 2 раза.

Содержание С, Н, N, S, О в асфальтенах определяли с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания).

Данные по распределению атомов водорода и углерода по различным углеводородным структурам в асфальтенах КУП получены по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Регистрация спектров ЯМР макромолекул асфальтенов проводилась с использованием спектрометра Avance III 300 WB (Bruker, Германия). Расчеты количественных характеристик из спектров ЯМР выполняли согласно методикам, описанным в [17, 18].

Состав функциональных групп макромолекул асфальтенов исследовали методом ИК-Фурье спектроскопии с помощью спектрометра “Инфралюм ФТ-801” (Россия). Регистрацию ИК-спектров проводили в диапазоне 550–5500  $\text{cm}^{-1}$ .

Реакции термических превращений асфальтенов изучали с использованием синхронного термического анализатора STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Германия). Анализ проводили в инертной атмосфере в условиях динамического нагрева со скоростью 10 °С/мин в диапазоне температур 25–650 °С, навеска 5 мг.

Таблица 1

Состав асфальтенов, согласно данным элементного анализа

Образец	Элементный состав, мас. %					Относительное содержание элементов			
	C	H	S	N	O	H/C	S/C	N/C	O/C
A1	91.7	4.2	0.4	2.1	0.7	0.5	0.002	0.02	0.006
A2	92.0	4.4	0.5	2.2	0.7	0.6	0.002	0.02	0.006
A3	91.4	4.4	0.6	2.1	0.7	0.6	0.002	0.02	0.006
A4	91.1	4.2	0.6	2.0	0.5	0.5	0.002	0.02	0.004

Состав летучих продуктов термоллиза определяли методом ХМС с использованием газового хроматографа Agilent 6890N (США) с масс-селективным детектором Agilent 5973. Идентификация компонентного состава исследуемого образца по масс-спектрам осуществлялась с использованием библиотеки спектров NIST-11.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты элементного анализа асфальтенов представлены в табл. 1. Определение средней эмпирической формулы макромолекулы асфальтенов производили с допущением, что в состав фрагмента макромолекулы включен один из гетероатомов, суммарное содержание которых в составе средней гипотетической молекулы примерно равно 3 мас. %. При таком допущении молекулярные массы структурных единиц макромолекул асфальтенов могут варьироваться от 500 до 1000 Да. Соотношение различных структурных единиц в средней макромолекуле асфальтенов таково, что на одну S-содержащую структуру приходится 4–5 N- и 1.3–1.7 O-содержащих структур, при этом на один ге-

тероатом может приходиться от 39 до 77 атомов углерода. Расчет относительного содержания элементов на один атом С приведен в табл. 1. В среднем на два атома С приходится один атом Н; один атом S, N или O – на 500, 50 или 167 атомов С соответственно.

В ИК-спектрах асфальтенов КУП (рис. 1) в основном наблюдаются полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей С–С и С–Н ароматических конденсированных систем, циклических, сопряженных и алифатических фрагментов. Интенсивность полос, обусловленных поглощением концевых метильных групп (2924, 1445  $\text{см}^{-1}$ ), указывает на преобладание в структуре молекул асфальтенов алкильных заместителей небольшой длины. Интенсивная полоса поглощения в области 1600–1800  $\text{см}^{-1}$  может быть обусловлена наложением полос поглощения, характеризующих валентные колебания карбонильных  $>\text{C}=\text{O}$  групп и  $-\text{C}=\text{C}-$  связей ароматического ядра. Это свидетельствует о высоком содержании таких структурных фрагментов в составе молекул асфальтенов КУП с подавляющим преобладанием ароматических структур.

Структурно-групповые характеристики гипотетической “средней молекулы” асфальтенов определены с привлечением данных спектроскопии ЯМР. На основе результатов исследования образцов методом ЯМР  $^1\text{H}$  рассчитывали содержание протонов в различных структурных фрагментах, а по данным спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  – распределение углерода по функциональным группам. Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  асфальтенов содержит широкие полосы, соответствующие резонансному поглощению атомов углерода в составе насыщенных (диапазон значений химических сдвигов 0–70 м. д.) и ароматических (100–170 м. д.) структур. По соотношению интегральных интенсивностей пиков, относящихся к углероду в ароматическом кольце и к насыщенным алифатическим структурам, рассчитана степень ароматичности, а по отношению интегральных интенсивностей пиков, соответствующих

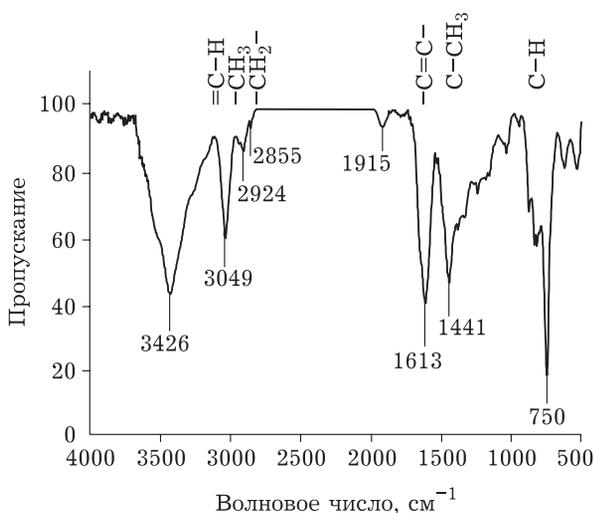


Рис. 1. Пример ИК-спектра образца асфальтенов КУП.

значениям химических сдвигов сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  для цепочечных (29.7 м. д.) и концевых (14.1 м. д.) алифатических фрагментов, рассчитана длина цепи алкильного заместителя [18].

Анализ диапазонов химических сдвигов ( $\delta$ ), характерных для атомов водорода соответствующих групп в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  [17], указывает на присутствие водорода: в ароматических кольцах (область 6.7–9.0 м. д.), в алифатических группах различной длины (область менее 4.5 м. д.), при незначительной доле Н (~2 %) в олефиновых со-

единениях (область 6.7–4.5 м. д.). Данные интегрирования спектров ЯМР  $^1\text{H}$  в соответствии с принятыми отнесениями приведены в табл. 2.

В табл. 3 представлены результаты определения степени замещенности ароматических колец ( $\sigma$ ), средней длины алкильных заместителей в ароматических кольцах ( $n$ ) и степени ароматичности ( $F_{\text{ар}}$ ) по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$  [17, 18].

По результатам анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  установлены основные функциональные группы и показатели строения средней макромолекулы

ТАБЛИЦА 2

Распределение атомов водорода по структурным фрагментам в асфальтенах по данным спектров ЯМР  $^1\text{H}$

Атом водорода	%	Диапазон $\delta$ $^1\text{H}$ (м. д.)	Отнесение сигналов [18]
$\text{H}_{\text{ар}}$	57.87	9.0–6.7	Протоны ароматических групп
$\text{H}_{\alpha}$	15.81	4.5–2.0	Протоны во всех алкильных группах в $\alpha$ -положениях при ароматических кольцах и двойных связях
$\text{H}_{\beta}$	13.95	2.0–1.0	Протоны метильных, метиленовых и метиновых групп, находящиеся в $\beta$ -положении по отношению к ароматическому кольцу и двойной связи, а также метиленовые группы в насыщенных структурах
$\text{H}_{\gamma}$	9.27	1.0–0.0	Протоны метильных групп, не связанные с ароматическими кольцами или находящиеся к ним в $\gamma$ -положении и далее
$\text{H}_{\text{olef}}$	2.15	6.7–4.5	Протоны олефиновых структур

ТАБЛИЦА 3

Структурные параметры молекул асфальтенов по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$

Параметр	Значение	Уравнение
Степень замещенности ароматических колец ( $\sigma$ )	0.12	$\sigma = (\text{H}_{\alpha}/2) / (\text{H}_{\alpha}/2 + \text{H}_{\text{ар}})$
Средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах ( $n$ )	2.27	$n = (\text{H}_{\alpha}/2 + \text{H}_{\beta}/2 + \text{H}_{\gamma}/2) / (\text{H}_{\alpha}/2)$
Степень ароматичности ( $F_{\text{ар}}$ )	0.90	$F_{\text{ар}} = (\text{C}/\text{H} - \text{H}_{\alpha}/2 - \text{H}_{\beta}/2 - \text{H}_{\gamma}/3) / (\text{C}/\text{H})$
Относительное содержание протонов С/Н	1.66 <sup>а</sup>	–

<sup>а</sup> Данные элементного анализа.

ТАБЛИЦА 4

Распределение атомов углерода по структурным фрагментам асфальтенов по данным ЯМР  $^{13}\text{C}$

Фрагмент	%	Диапазон $\delta$ $^{13}\text{C}$ (м. д.)	Отнесение сигналов [17]
$\text{CH}_3$	2.64	0–25	Атомы С алифатических фрагментов
$\text{CH}_2$	2.42	25–51	Атомы С алифатических фрагментов
$\text{OCH}_3$	0.34	51–67	Атомы С метиловых эфиров
$\text{C-O-C}$	0	67–93	Атомы С мостиковых фрагментов
$\text{Ar-H}$	40.70	93–125	Третичные атомы С ароматических колец
$\text{Ar-C}$	52.34	125–148	Четвертичные атомы С ароматических колец
$\text{Ar-O}$	0.23	148–171	Атомы С ароматических колец, связанные с атомами кислорода
$\text{COOH}$	1.33	171–187	Атомы С карбонильных групп
$\text{C=O}$	0	187–235	Атомы С кетонов, альдегидов, хинонметидов

Примечание. Степень ароматичности  $F_{\text{ар}} = 0.93$ , где  $F_{\text{ар}} = (\text{C}_{\text{Ar-H}} + \text{C}_{\text{Ar-C}} + \text{C}_{\text{Ar-O}})/100$ .

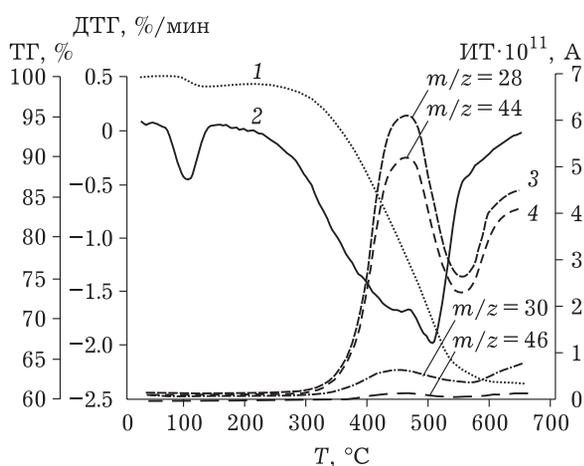


Рис. 2. ТГ- (1) и ДТГ- (2) кривые разложения асфальтенов КУП с наложением кривых регистрации ионных токов (ИТ) с различными значениями  $m/z$ .

асфальтенов КУП. Данные по распределению углерода по структурным фрагментам представлены в табл. 4.

На основе данных спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ , используя подход, описанный в [18], определено среднее количество атомов углерода, входящих в состав гипотетического ароматического ядра молекулы. По результатам расчета структура полиароматического ядра среднего фрагмента макромолекулы асфальтенов состоит из порядка 30 атомов углерода, которые объединены в семь ароматических колец со структурой периконденсированного типа. Степень ароматичности, вычисленная из интегральных интенсивностей полос поглощения спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , составила  $F_{\text{ar}} = 0.93$ . Полученная величина хорошо согласуется со значением, вычисленным по спектрам ЯМР  $^1\text{H}$  ( $F_{\text{ar}} = 0.90$ ).

Наибольшую сложность представляет исследование распределения в макромолекулах асфальтенов функциональных групп, содержащих гетероатомы. Известно [5], что атомы N встречаются в гетероароматических фрагментах – пиридиновых, пиррольных и порфириновых, атомы S – в составе сульфидных, тиольных групп и в составе тиофенных циклов, атомы O – в составе гидроксильных, карбоксильных, эфирных, карбонильных групп и фурановых колец.

Часто при построении гипотетических структурных единиц органической массы угля учет гетероатомов сводят к допущению, что они представлены в основном атомами кислорода [2]. Элементный состав исследованных в данной работе асфальтенов КУП отличается повышенным содержанием N относительно O. Выяснить

распределение атомов азота по структурным группам по данным ИК- и ЯМР-спектроскопии не представляется возможным, поэтому для уточнения строения структурных фрагментов, содержащих атомы N и S, проведены исследования компонентного состава летучих продуктов, образующихся в процессе термолиза, и элементного состава коксового остатка. Путем сравнения полученных результатов с данными о поведении веществ аналогичной химической природы в условиях термолиза можно предположить строение гетероатомных функциональных групп [19].

В процессе термолиза асфальтенов на термограммах (рис. 2) наблюдаются три максимума потерь массы. Первый соответствует испарению остатков растворителя (толуол), захваченного флоккулирующим в гексане осадком асфальтенов, остальные два отражают процесс конверсии асфальтенов в интервале от 260 до 550 °C. Интенсивное коксообразование и газо-выделение начинается при 500 °C.

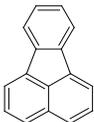
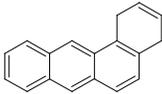
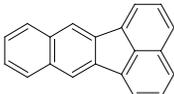
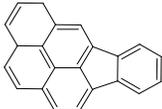
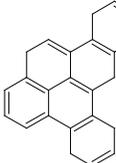
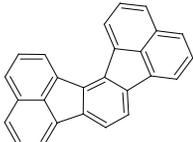
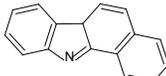
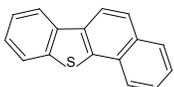
Методом ХМС в летучих продуктах термодеструкции асфальтенов (табл. 5) обнаруживается значительное количество полиароматических и ароматических N-содержащих соединений. Количество летучих соединений, содержащих S, варьируется в зависимости от качества отделения мальтенов. Отсутствие O-содержащих соединений можно объяснить отщеплением фрагментов в виде простых продуктов с малыми молекулярными массами – CO, CO<sub>2</sub>. Образование характерных для таких продуктов ионов с  $m/z = 28$  и 44 регистрируется на масс-спектрах, отходящих в ходе нагрева газов в интервале температур 320–520 °C. Расчет элементного состава летучих продуктов по данным ХМС представлен в табл. 6.

В коксовых остатках (см. табл. 6) наблюдается концентрирование углерода, серы и кислорода при снижении содержания водорода и азота. Накопление кислорода в коксовых остатках говорит о наличии в структуре ароматических эфиров, высокая термостабильность которых хорошо известна [19].

Зависимость количества серосодержащих продуктов от содержания примеси мальтенов в образцах асфальтенов можно объяснить тем, что макромолекулы мальтенов содержат тиоэфирные связи, разрушающиеся при термическом воздействии [7]. Так как сера, входящая в состав молекул асфальтенов, при нагревании до 650 °C не отщепляется, то можно утверждать,

ТАБЛИЦА 5

Состав летучих продуктов термолиза асфальтенов по данным ХМС

Ион, <i>m/z</i>	Формула		Количество колец		Количество изомеров	Содержание, %
			аромати- ческих	нафте- новых		
202		$C_{16}H_{10}$	3	1	2	8.4
228		$C_{18}H_{12}$	4	0	2	6.8
252		$C_{20}H_{12}$	4	1	6	30.0
276		$C_{22}H_{12}$	5	1	4	22.6
302		$C_{24}H_{14}$	6	0	4	13.6
326		$C_{26}H_{16}$	5	2	8	6.6
217		$C_{12}H_9N$	3	1 <sup>a</sup>	3	11.1
234		$C_{16}H_{10}S$	3	1 <sup>a</sup>	3	1.0

<sup>a</sup> Содержит гетероатом.

ТАБЛИЦА 6

Средний элементный состав в летучих продуктах и коксовых остатках асфальтенов

Образец	Элементный состав, мас. %					Относительное содержание элементов			
	C	H	S	N	O	H/C	S/C	N/C	O/C
C1	92.4	3.0	0.5	1.6	2.5	0.4	0.002	0.01	0.02
C2	91.4	2.9	0.5	1.8	3.4	0.4	0.002	0.02	0.03
L	94.1	5.2	0.1	0.6	—	0.7	0.0005	0.006	—

Примечания. 1. C1 – коксовый остаток образца A1, C2 – коксовый остаток образца A3 (по данным элементного анализа); L – летучие продукты образца A1 (по данным ХМС). 2. Прочерк означает, что O-содержащих соединений в летучих продуктах термолиза не обнаружено.

что атомы серы локализованы только в ароматических фрагментах асфальтенов.

Включения атомов N стабилизируют структуру ароматических молекул до температуры 500 °С и способствуют конденсации полиароматических соединений [19]. Уменьшение содержания азота в коксовых остатках и присутствие N-содержащих соединений в составе летучих продуктов указывает на наличие в макромолекуле асфальтенов N-содержащих фрагментов различного строения. По данным масс-спектрометрии отходящих газов, в ходе терморазложения асфальтенов происходит выделение NO и NO<sub>2</sub> (регистрируются ионы с  $m/z = 30$  и  $46$  соответственно) в области значенной температур 320–530 °С и выше.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования состава и молекулярной структуры асфальтенов каменноугольного пека установлено, что углеводородный скелет средней гипотетической макромолекулы асфальтенов может рассматриваться как совокупность конденсированных ароматических ядер переоконденсированного типа из семи колец, которые имеют алкильные заместители и соединительные мостики, состоящие в среднем из двух атомов углерода. При этом в среднем на два атома углерода приходится один атом водорода.

Наибольший интерес представляет исследование распределения в структуре асфальтенов гетероатомов: S, N, O. В среднем один атом S, N или O содержится в структуре из 500, 50 или 167 атомов углерода соответственно. Соотношение различных структурных единиц в макромолекуле асфальтенов следующее: в среднем на одну S-содержащую структуру приходится 4–5 N- и 1.3–1.7 O-содержащих структур. Атомы серы содержатся в тиофеноподобных, термически стабильных фрагментах структуры и без разложения переходят в коксовый остаток. Кислород входит в состав термически нестабильных карбоксильных и фенольных групп, разлагающихся с выделением CO<sub>2</sub>, а также в состав ароматических эфиров, переходящих в коксовый остаток. Азотсодержащие структуры подвергаются термическому разложению в двух интервалах температур. Для определения типа соответствующих такому поведению структур требуются дополнительные исследования.

Результаты исследования структурно-группового состава, полученные различными методами, хорошо согласуются и служат основой для моделирования структурной единицы молекулы.

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

Исследование проведено с использованием оборудования Кемеровского центра коллективного пользования (КемЦКП) ФИЦ УУХ СО РАН,

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Посадов И. А., Поконова Ю. В. Структура нефтяных асфальтенов. Учеб. пособие. Ленинград: ЛТИ, 1977. 75 с.
- 2 Patrakov Yu. F., Fedyaeva O. N., Kamyanov V. F. A structural model of the organic matter of barzas liptobiolith coal // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 2–3. P. 189–199.
- 3 Федяева О. Н., Патраков Ю. Ф. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей // Химия тв. топлива. 2004. № 5. С. 24–31.
- 4 Долوماتов М. Ю., Шуткова С. А., Дезорцев С. В. Структура молекулярных наночастиц нефтяных асфальтенов // Журн. структ. химии. 2012. Т. 53, № 3. С. 569–573.
- 5 Шуткова С. А., Долوماتов М. Ю. Исследование структурных характеристик нефтяных асфальтенов типа “архипелаг” // Башкир. хим. журн. 2016. Т. 23, № 3. С. 15–19.
- 6 Галимова Г. А., Юсупова Т. Н., Ибрагимов Д. А., Якупов И. Р. Состав, свойства, структура и фракции асфальтенов нефтяных дисперсных систем // Вестн. технолог. ун-та. 2015. Т. 18, № 20. С. 60–64.
- 7 Привалов В. Е., Степаненко М. А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- 8 Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Хицова Л. М. Исследование продуктов термической деструкции гексанерастворимых асфальтенов каменноугольного пека // Кокс и химия. 2018. № 11. С. 29–35.
- 9 Акбарзаде К., Хаммани А., Харт А., Чжан Д., Алленсон С., Крик Дж., Кабир Ш., Джамалуддин А. Дж., Маршалл Р., Роджерс П., Маллинс О. К., Солбаккен Т. Асфальтены: проблемы и перспективы // Нефтегазовое обозрение. 2007. № 3. С. 28–53.
- 10 Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Колмыков Р. П., Руссаков Д. М. Получение пленок гексан-нерастворимых асфальтенов из каменноугольного пека // Кокс и химия. 2018. № 2. С. 47–52.
- 11 Анিকেева И. В., Кряжев Ю. Г., Солодовниченко В. С., Дроздов В. А. Получение композитов с наночастицами глобулярного углерода, распределенными в аморфной углеродной матрице // Химия тв. топлива. 2012. № 4. С. 70–73.
- 12 Qu W.-H., Guo Yu.-B., Shen W., Li W.-C. Using asphaltene supermolecules derived from coal for the preparation of efficient carbon electrodes for supercapacitors // J. Phys. Chem. 2016. No. 6. P. 1–28.
- 13 Кузеев И. Р., Закиричная М. М., Попова С. В., Гималова М. Р. Формирование фуллеренов в структуре железоуглеродистых сплавов в процессе кристаллизации, фазовых переходов и деформации // Нефтегазовое дело. 2011. № 6. С. 411–419.
- 14 USA Pat. No. 4518483, 1985.

- 15 Бервено В. П., Брюховецкая Л. В., Наймушина Т. М., Со-  
зинов С. А., Додонов В. Г., Пугачев В. М., Щукин Л. И.  
Нанотекстура углеродного волокна из пека // *Химия  
уст. разв.* 2005. Т. 13, № 3. С. 423–426.
- 16 Бейко О. А., Головки А. К., Горбунова Л. В., Камьянов В. Ф.,  
Лебедев А. К., Плюснин А. Н., Савиных Ю. В., Сивири-  
лов П. П., Филимонова Т. А. *Химический состав нефтей  
Западной Сибири.* Новосибирск: Наука. 1988. 288 с.
- 17 Калабин Г. А., Каницкая Л. В., Кушнарев Д. Ф. *Количе-  
ственная спектроскопия ЯМР природного органического  
сырья и продуктов его переработки.* М.: Химия, 2000. 408 с.
- 18 Solum M. S., Pugmire R. J., Grant D. M. *<sup>13</sup>C Solid-state  
NMR of Argonne premium coals* // *Energy & Fuels.* 1989.  
No. 3. P. 187–193.
- 19 Чистяков А. Н. *Химия и переработка каменноугольных  
смол.* Учеб. пособие. Челябинск: Металлургия, 1990. 160 с.