

УДК 665.7.033.28

DOI: 10.15372/ChUR2019186

## Исследование асфальтенов каменноугольного пека в качестве прекурсоров для получения углеграфитовых наноструктурированных материалов

С. А. СОЗИНОВ, Л. В. СОТНИКОВА, А. Н. ПОПОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

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

E-mail: sozinov71@mail.ru

### Аннотация

Асфальтены, как самоорганизующиеся надмолекулярные структуры, представляют огромный научный и практический интерес. Актуальной задачей является установление закономерностей направленного формирования планарных ассоциатов асфальтенов и конденсированных графитоподобных структур. С целью исследования процесса самосборки молекулярных агрегатов асфальтенов каменноугольного пека комплексом физико-химических методов изучены морфология и структура частиц порошков асфальтенов, полученных из каменноугольного пека по методике избирательно растворимых групп. Показано, что частицы порошков асфальтенов в основном образованы турбостратными углеродными структурами. После термолиза асфальтенов коксовый остаток, по данным рентгенофазового анализа, характеризуется наличием кристаллитов из нафтоароматических слоев.

**Ключевые слова:** асфальтены, каменноугольный пек, структура, пленки

### ВВЕДЕНИЕ

Многообразие аллотропных модификаций углерода и множество новых функциональных материалов на его основе способствуют поиску новых способов получения и использования углеграфитовых наноструктурированных материалов [1–3]. При этом предшественником таких материалов могут быть как различные природные ископаемые (уголь, природный графит, нефть), так и компоненты продуктов их переработки (пеки, смолы, асфальтены). Наиболее сложной задачей является получение кристаллической модификации углерода с протяженной упорядоченной структурой.

В поисках перспективного предшественника для получения структурированных материалов на основе углерода особого внимания могут быть удостоены асфальтены, молекулы которых, в отличие от всех прочих компонентов нефти, угля или пека, в процессе самопроизвольно протека-

ющей организации формируют многослойные макромолекулярные структуры из двумерных практически планарных полициклических слоев [4], составляющих основу макромолекул асфальтенов. Известны примеры успешной реализации превращения макромолекул асфальтенов в нанослой углерода (графен) [5], фуллерены [6] или углеродные волокна [7, 8].

Авторам [9] методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) удалось выявить геометрию, конформации и зарядовое состояние отдельных макромолекул асфальтенов. Полученные ими данные подтвердили существовавшие ранее представления о строении отдельных макромолекул асфальтенов [10] как нафтоароматических конденсированных структур с не вполне планарным строением. При таком строении молекул остается неясным механизм формирования кристаллитов асфальтенов (графитоподобных структур), чье содержание в нефти не превышает 6 % [11]. Большая часть макромолекул

асфальтенов образует рентгеноаморфные ассоциаты сферической формы, представляющие собой мицеллярные макрочастицы, где асфальтеновые молекулы составляют ядра мицелл и окружены сорбированными молекулами гетероатомных и углеводородных компонентов сложных систем [12].

При описании макромолекулярных мицелл, распределенных в дисперсионной среде в жидких продуктах нефтехимии, с позиций коллоидной химии используется термин “нефтяные дисперсные системы” (НДС), для аналогичных форм организации асфальтеновых молекул в пеках принято название “мезофаза”. В обычном состоянии пек – твердое вещество, поэтому поведение частиц мезофазы ранее исследовали в условиях повышенных температур, обеспечивающих подвижность частиц в матрице дисперсионной среды пека.

Сопоставление экспериментальных данных исследований асфальтенов, обнаруживаемых в различных продуктах угле- и нефтехимии, показало общее сходство их химической природы при формировании надмолекулярных частиц дисперсной фазы в дисперсионной среде и при этом различие физико-химических свойств, связанных с количественной характеристикой макромолекул асфальтенов. При сравнении структуры асфальтенов, извлекаемых из различного сырья, выявлено [13–15], что асфальтены каменноугольного пека (КУП) содержат наименьшее количество парафиновых фрагментов. Таким образом, можно ожидать более эффективного образования графитоподобных структур из асфальтенов КУП с дальнейшим переходом при воздействии температуры в формы углерода с упорядоченной структурой.

В настоящей работе с целью исследования процесса самосборки молекулярных агрегатов асфальтенов КУП изучены морфология и структура частиц порошков асфальтенов, формирующихся в процессе осаждения *n*-гексаном из толуольного экстракта КУП.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены выделяли из толуольного экстракта среднетемпературного (температура размягчения 87 °С) КУП, варьируя условия разбавления экстракта *n*-гексаном. Экстракт КУП получали при соотношении 1 г пека/40 мл толуола. Толуольный экстракт содержит растворимые в толуоле β- (асфальтены) и γ-фракции (мальте-

ны) пека, а разбавление экстракта *n*-гексаном позволяет осадить нерастворимую в гексане β-фракцию. Осаждение асфальтенов проводили с воздействием и без воздействия ультразвука при комнатной температуре и давлении 1 атм. Время ультразвуковой обработки составляло 10 мин. После флокуляции осадок асфальтенов выдерживали в растворе в течение 1 сут, затем осадок отфильтровывали и отмывали от мальтенов гексаном и сушили при температуре 80 °С.

Морфологию частиц порошков асфальтенов, их элементный состав исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM6390 SEM (Япония) с приставкой для элементного анализа JED 2300.

Фазовый состав и структуру порошков определяли согласно методике [16–18] с использованием дифрактометра Bruker D8 ADVANCE A25 (Германия) в монохроматизированном  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении ( $\lambda = 0.15406$  нм), с использованием Ni-фильтра на вторичном пучке. Исследования проводили в интервале углов 5–100° по 2θ с шагом сканирования 0.02°. Дифрактограммы анализировали с использованием пакета программ для сбора и обработки данных Diff rac.Suite. Eva (V3.1). Расшифровка дифрактограмм выполнялась на основе базы данных ICDD PDF-2.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из среднетемпературного КУП получены твердые и хрупкие порошки асфальтенов коричневого цвета. Выход асфальтенов из пека составлял ~6 %.

В условиях нашего эксперимента агрегация и осаждение асфальтенов из толуольного экстракта под действием *n*-гексана происходили в присутствии мальтенов, выполняющих функции стабилизаторов дисперсии путем формирования оболочки коллоидных частиц с асфальтеновыми ядрами [12]. Концентрации компонентов экстракта постоянны и заданы составом пека, поэтому для исследования процесса формирования частиц твердой фазы варьировали порядок смешения осадителя – *n*-гексана и толуольного экстракта β- и γ-фракций КУП. В первом случае 200 мл гексана приливали к 50 мл толуольного экстракта (образец А1), во втором – толуольный экстракт КУП вливали в *n*-гексан (образец А2). Условия формирования частиц асфальтенов можно охарактеризовать в первом случае как “мягкие” – более равновесные, когда флокуляция и седиментация осадка после добав-

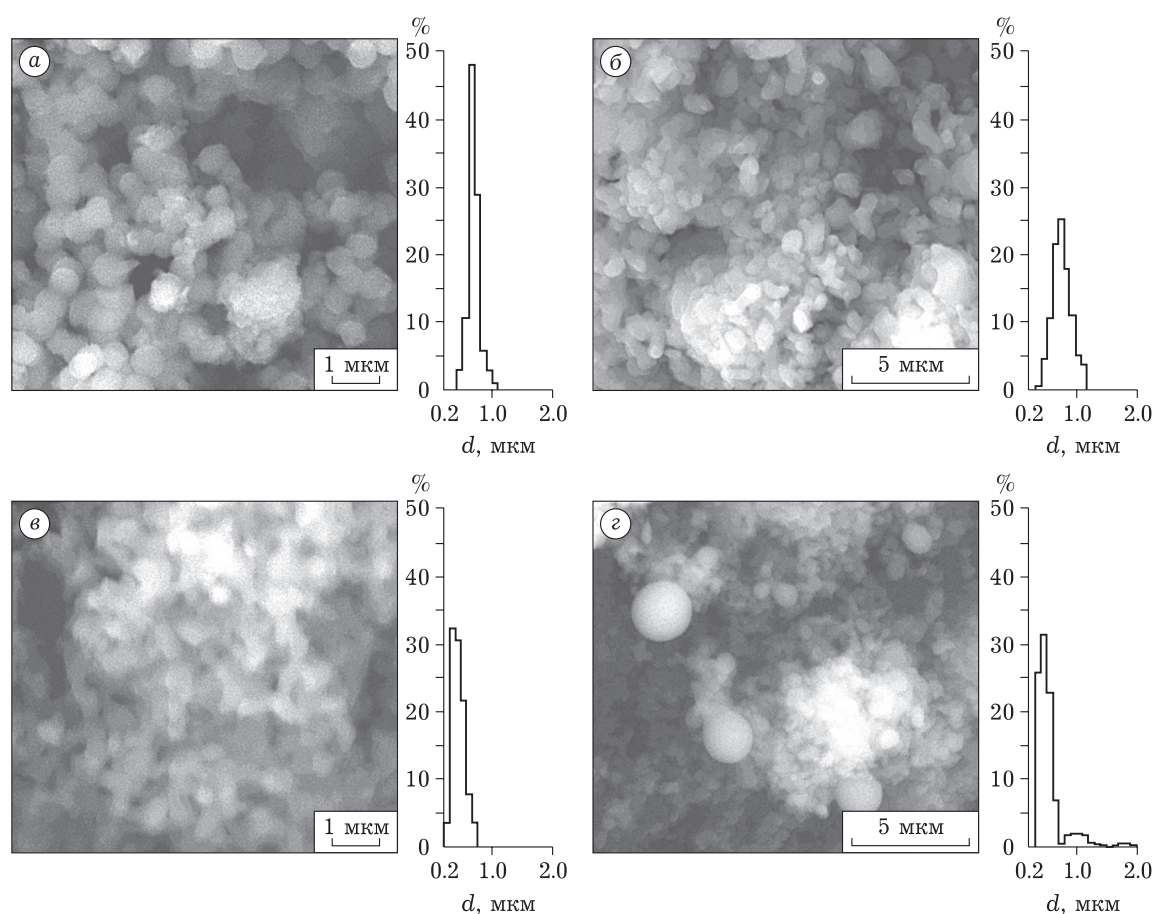


Рис. 1. Электронные микрофотографии и гистограммы распределения частиц порошка асфальтенов, осажденных без (а, б) и с использованием (в, г) обработки ультразвуком.

ления всего объема гексана происходит по всему объему системы, и “жесткие” – неравновесные, в которых происходит быстрая флокуляция частиц вследствие десорбции мальтенов с поверхности мицелл в гексанае. Также было исследовано влияние ультразвука, как фактора, изменяющего интенсивность перемешивания в системе и влияющего на процесс десорбции мальтенов, стабилизирующих коллоидную устойчивость асфальтеновых ядер (образцы А1-УЗ, А2-УЗ).

На рис. 1 представлены электронные микрофотографии и гистограммы распределения частиц порошков асфальтенов, осажденных в различных условиях. Видно, что полученные порошки асфальтенов состоят из частиц сферической и полиэдрической форм.

Осаждение в “мягких” условиях способствует формированию частиц (см. рис. 1, а, в) с узким распределением по размерам. “Жесткие” условия приводят к образованию полиэдрических частиц с более широким распределением по размерам. Частицы асфальтенов, осажденные в “мягких” условиях без воздействия ультра-

звука, представляют монодисперсную систему частиц с размерами примерно 0.6 мкм преимущественно сферической формы (см. рис. 1, а). Частицы, осажденные в тех же условиях под воздействием ультразвука (см. рис. 1, в), представляют монодисперсную систему (коэффициент вариации по размерам  $C_v = 9\%$ ) [19] полиэдрических частиц со средним размером  $\sim 0.3$  мкм. Воздействие ультразвука на процесс осаждения асфальтенов в “жестких” условиях приводит к формированию частиц, которые по размерам можно разделить на две фракции. Одна из них – мелкодисперсная фракция, состоящая из полиэдрических частиц со средним размером  $\sim 0.3$  мкм (см. рис. 1, г). Наиболее крупные ( $\sim 1$  мкм) частицы этой фракции представлены агрегатами сложной формы. Вторая фракция состоит из сферических частиц с размером  $\sim 1.9$  мкм. Воздействие ультразвука приводит не только к уменьшению среднего размера образующихся частиц асфальтенов, но и способствует увеличению скорости флокуляции за счет ускорения десорбции мальтенов с поверхности ас-

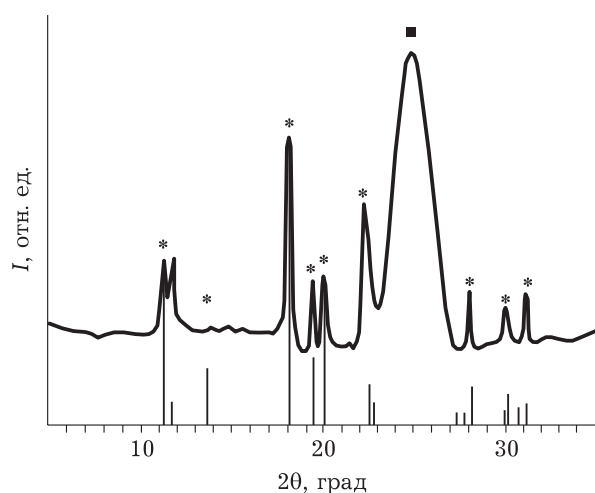


Рис. 2. Рентгенограмма порошка асфальтенов (образец А1-УЗ) (вертикальные линии – положение и интенсивности рефлексов фуллеренов, согласно картотеке [21]).

асфальтеновых ядер. По этой причине в “жестких” условиях при высокой скорости флокуляции частиц ультразвук способствует усилению агрегации. Образование крупных сферических частиц можно объяснить тем, что после начального формирования в единице объема большого количества частиц малого размера происходит их спонтанная флокуляция в агрегаты произвольной формы, затем начинается процесс их созревания с перераспределением массы частиц.

На рис. 2 представлена типичная рентгенограмма полученного порошка асфальтенов. Видно, что структура асфальтенов характеризуется как отдельными рефлексами при 11,5, 18,5, 22,5 и 27°, так и широким гало в диапазоне углов  $2\theta$  от 22 до 28°.

Обработка рентгенограмм методом полнопрофильного анализа [20] с использованием программы TOPAS позволила определить степень упорядоченности структуры частиц, структурные параметры турбостратных пакетов молекул асфальтенов и провести идентификацию структуры с использованием дифракционной порошковой картотеки [21].

По положению, интенсивности и ширине дифракционных максимумов в диапазоне углов  $2\theta$  от 22 до 28° были рассчитаны кристаллографические параметры турбостратных углеродных структур. Величина среднего диаметра пакетов  $L_a \approx 0,66$  нм, при толщине  $L_c \approx 1,30$  нм, расстояние между отдельными слоями  $d_{002} \approx 0,34$  нм, среднее количество слоев в пакетах составляет 5–7. Установлено, что степень кристалличности слабо зависит от условий осаждения. Так, степень

кристалличности асфальтенов, имеющих сферическую форму частиц, примерно равна 21 %, а полиэдрическую форму – 28 %. Из сравнения полученных дифрактограмм с дифрактограммами различных углеродных структур можно предположить, что пики при  $2\theta = 11,5, 18,5, 22,5$  и  $27^\circ$  близки к рефлексам, характерным для фуллеренов (см. рис. 2). Присутствие фуллеренов в полученных порошках асфальтенов ожидаемо и ранее было показано, например, в работе [22]. Известно также, что фуллерены могут быть синтезированы из природных высокомолекулярных углеводородов каменноугольного пека или смолы [23–25] и экстрагированы из реакционной среды толуолом. Учитывая, что получаемые порошки асфальтенов выделены из каменноугольного пека толуолом, не исключена и экстракция фуллеренов из исходного сырья, однако это предположение требует дальнейшего исследования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В научной литературе форма частиц порошков асфальтенов практически не обсуждается, имеется представление о близкой к сферической форме частиц (коллоидных мицелл) в дисперсионной среде. Однако известно [19, 26], что на размер и форму частиц в процессе осаждения и роста влияет множество факторов, включая гидродинамические условия в системе. Проведенные нами исследования показали, что форма и дисперсность частиц асфальтенов зависят от условий осаждения. Интенсификация перемешивания в системе с использованием ультразвука приводит к осаждению частиц меньшего размера, одновременному росту полидисперсности системы и появлению полиэдрических частиц, что, по-видимому, обусловлено уменьшением концентрации адсорбированных мальтенов, обеспечивающих коллоидную устойчивость асфальтеновых ядер.

Рентгенофазовый анализ полученных асфальтенов выявил, что структурные свойства осаждаемых частиц асфальтенов слабо зависят от условий осаждения. Порошки в основном имеют турбостратные углеродные структуры. Однако наряду с этим детектируются и другие, более упорядоченные структурные формы углерода, установление природы которых требует дальнейших исследований.

Полученные результаты позволяют рассматривать асфальтены КУП в качестве перспективного прекурсора углеграфитовых материа-

лов с низким содержанием гетероатомов, особенно S, и минеральных микропримесей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Wang L. P., Zhou Y., Qiu J. S. The influence of nitric acid oxidation on the electrochemical performance of asphaltene-based ordered mesoporous carbon // *New Carbon Mater.* 2011. No. 26. P. 204–210.
- 2 Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П., Попова А. Н., Романенко А. И., Брянцев Я. А. Электропроводность и структура углеродных материалов, полученных карбонизацией каменноугольного пека с углеродными добавками // *Кокс и химия.* 2017. № 7. С. 21–27.
- 3 Хохлова Г. П., Мальшева В. Ю., Барнаков Ч. Н., Попова А. Н., Исмагилов З. Р. Влияние природы и количества катализатора на фазовую структуру углеродного материала, полученного низкотемпературной каталитической графитацией каменноугольного пека // *Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та.* 2013. № 5 (99). С. 21–24.
- 4 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.
- 5 Qu W.-H., Guo Yu.-B., Shen W.-Z., 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.
- 6 Кузеев И. Р., Закирничная М. М., Попова С. В., Гималова М. Р. Формирование фуллеренов в структуре железоуглеродистых сплавов в процессе кристаллизации, фазовых переходов и деформации // *Электрон. науч. журн. Нефтегазовое дело.* 2011. № 6. С. 411–419.
- 7 USA Pat. No. 4518483, 1985.
- 8 Бервено В. П., Брюховецкая Л. В., Наймушина Т. М., Созинов 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.
- 9 Schuler V., Meyer G., Peca D., Mullins O. C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137, No. 31. P. 9870–9876.
- 10 Доломатов М. Ю., Шуткова С. А., Дезорцев С. В. Исследование структуры наночастиц нефтяных асфальтенов // *Башкир. хим. журн.* 2011. Т. 18, № 3. С. 18–21.
- 11 Унгер Ф. Г., Андреева Л. Н. Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов / под ред. Н. Н. Красногорской. Ин-т химии нефти СО РАН, Новосибирск: Наука, 1995. 192 с.
- 12 Бейко О. А., Головки А. К., Горбунова Л. В., Камьянов В. Ф., Лебедев А. К., Плюснин А. Н., Савиных Ю. В., Сивиряков П. П., Филимонова Т. А. Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г. Ф. Большакова. Новосибирск: Наука, 1988. 288 с.
- 13 Созинов С. А., Сотникова Л. В., Попова А. Н., Хицова Л. М., Колмыков Р. П., Мальшева В. Ю., Лырщиков С. Ю., Краснов С. А., Исмагилов З. Р. Структура асфальтенов каменноугольного пека // *Химия уст. разв.* 2018. Т. 26, № 6. С. 603–608.
- 14 Sozinov S. A., Sotnikova L. V., Popova A. N., Hitsova L. M. Thermal-decomposition products of hexane-insoluble asphaltenes from coal pitch // *Coke & Chemistry.* 2018. Vol. 61, No. 11. P. 447–452.
- 15 Sozinov S. A., Sotnikova L. V., Popova A. N., Kolmykov R. P., Russakov D. M. Producing hexane-insoluble asphaltene films from coal pitch // *Coke & Chemistry.* 2018. Vol. 61, No. 2. P. 72–77.
- 16 Popova A. N. Crystallographic analysis of graphite by X-ray diffraction // *Coke & Chemistry.* 2017. Vol. 60, No. 9. P. 361–365.
- 17 Khokhlova G. P., Barnakov Ch. N., Popova A. N. Carbonization of coal pitch with graphite additives // *Coke & Chemistry.* 2016. Vol. 59, No. 1. P. 27–34.
- 18 Barnakov Ch. N., Khokhlova G. P., Popova A. N., Sozinov S. A., Ismagilov Z. R. XRD characterization of the structure of graphites and carbon materials obtained by the low-temperature graphitization of coal tar pitch // *Euras. Chem.-Technol. J.* 2015. Vol. 17, No. 2. P. 87–93.
- 19 Ларичев Т. А., Сотникова Л. В., Сечкарев Б. А., Бреслав Ю. А., Утехин А. Н. Массовая кристаллизация в неорганических системах: Учеб. пособие. Кемерово: Кузбассвузиздат, 2013. 175 с.
- 20 Попова А. Н., Барнаков Ч. Н., Хохлова Г. П. Исследование структурных характеристик углеродных материалов методом порошковой рентгеновской дифракции // *Бутлеров. сообщения.* 2018. Т. 56, № 11. С. 153–159.
- 21 ICDD, PDF-2 2011 (Database) / Dr. Surya Kalakkodu (Ed.). International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- 22 Домрачев Г. А., Лазарев А. И., Каверин Б. С., Егорочкин А. Н., Обьедков А. М., Домрачева Е. Г., Домрачева Л. Г., Маркин Г. В., Нуйре Нава Е., Сорокин А. А., Суворова О. Н., Карнацевич В. Л., Кириллов А. И., Закуржанов А. А. Роль углерода и металла в самоорганизации системы железо-углерод при различном содержании компонентов // *Физика тв. тела.* 2004. Т. 46, Вып. 10. С. 1901–1915.
- 23 Пат. RU 2484011 C2, 2013.
- 24 Меклаков Н. В., Кузеев И. Р. Способ получения фуллеренов C60 из тяжелых остатков нефтепереработки / Сб. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. СПб, 1998. Ч. 2. С. 397.
- 25 Привалов В. Е., Степаненко Н. А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- 26 Звиденцова Н. С., Швайко И. Л., Герасимчук Н. В., Созинов С. А., Морозова Т. В., Колесников Л. В. Влияние условий кристаллизации на свойства микрокристаллов AgBr (111) // *Конденсир. среды и межфаз. границы.* 2006. Т. 8, № 3. С. 218–222.