

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНОЙ СТРУКТУРЫ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО СОЛЬВОЛИЗА УГЛЯ МЕТОДОМ КР-СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Обухова, Л.И. Кузнецова, Е.С. Каменский, В.А. Сафин, С.С. Косицына, А.С. Крылов

Анастасия Валериевна Обухова (ORCID 0000-0002-0585-7607)*, Людмила Ивановна Кузнецова (ORCID 0000-0003-0913-5641), Евгений Сергеевич Каменский (ORCID 0000-0002-3829-0213), Владимир Александрович Сафин (ORCID 0000-0002-9001-0784), Светлана Сергеевна Косицына (ORCID 0000-0002-7997-9754)

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», ул. Академгородок 50, стр. 24, Красноярск, Российская Федерация, 660036
E-mail: lab9team@icct.krasn.ru*

Александр Сергеевич Крылов (ORCID 0000-0001-8949-0584)

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, ул. Академгородок 50, стр. 38, Красноярск, Российская Федерация, 660036
E-mail: shusy@iph.krasn.ru

Данная работа посвящена исследованию методом спектроскопии комбинационного рассеяния особенностей структурной организации молекулярных фрагментов в продуктах термического сольволиза каменного угля в углеводородных растворителях. Образцы получали в процессе растворения каменного угля марки ГЖР в среде высококипящих фракций углеводородных остатков переработки угля и нефти при умеренной температуре 380 °С, без применения водорода и катализаторов. Серия растворителей включала каменноугольную смолу высокотемпературного коксования каменного угля, антраценовую фракцию смолы коксования, тяжелый газойль каталитического крекинга нефтяного сырья и смесь смолы коксования с тяжелым газойлем каталитического крекинга. Из продуктов термического растворения путем вакуумной отгонки дистиллятных фракций получали пековые образцы. Макромолекулярную углеродную структуру продуктов термического растворения и пековых образцов характеризовали методом КР-спектроскопии. Выполнен расчет и анализ основных числовых характеристик структуры полученных продуктов: степени графитизации, меры разупорядоченности образцов, размера кристаллитов в базисной плоскости атомов углерода. Установлено, что полученные образцы представляют собой сложную углеродную матрицу с входящими в ее состав графитоподобными фрагментами. Продукты, полученные в среде растворителей угольного происхождения, характеризуются повышенной долей упорядоченных графитовых структур по сравнению с продуктами, полученными в нефтяном растворителе. Для пековых продуктов наблюдалось увеличение степени графитизации по сравнению с продуктами термического растворения, при этом показатель, характеризующий меру разупорядоченности, уменьшался, что свидетельствовало о формировании более упорядоченных графитовых структур в пековых продуктах. Установлена корреляция между показателями упорядоченности углеродных фрагментов по данным КР-спектроскопии и характеристиками молекулярного строения продуктов, полученных методом ИК-спектроскопии. Продукты, характеризующиеся большей ароматичностью и меньшей степенью замещенности ароматических колец по данным ИКС, показывают более высокую степень графитизации и меньшую меру разупорядоченности по данным КР-спектроскопии.

Ключевые слова: сольволиз углей, термическое растворение, полиароматические углеводороды, игольчатый кокс, графитизация, рамановская спектроскопия

Для цитирования:

Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Каменский Е.С., Сафин В.А., Косицына С.С., Крылов А.С. Исследование углеродной структуры продуктов термического сольволиза угля методом КР-спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 11. С. 137–145. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7219.

For citation:

Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Kamensky E.S., Safin V.A., Kositsyna S.S., Krylov A.S. Investigation of the carbon structure of coal thermal solvolysis products by Raman spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 11. P. 137–145. DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7219.

INVESTIGATION OF THE CARBON STRUCTURE OF COAL THERMAL SOLVOLYSIS PRODUCTS BY RAMAN SPECTROSCOPY

A.V. Obukhova, L.I. Kuznetsova, E.S. Kamensky, V.A. Safin, S.S. Kositsyna, A.S. Krylov

Anastasia V. Obukhova (ORCID 0000-0002-0585-7607)*, Lyudmila I. Kuznetsova (ORCID 0000-0003-0913-5641), Evgeny S. Kamensky (ORCID 0000-0002-3829-0213), Vladimir A. Safin (ORCID 0000-0002-9001-0784), Svetlana S. Kositsyna (ORCID 0000-0002-7997-9754)

Institute of Chemistry and Chemical Technology of SB of the RAS, Federal Research Center "Krasnoyarsk Scientific Center of SB of the RAS", Akademgorodok st., 50/24, Krasnoyarsk, 660036, Russia

E-mail: lab9team@icct.krasn.ru*

Alexander S. Krylov (ORCID 0000-0001-8949-0584)

Kirensky Institute of Physics, Federal Research Center KSC of SB of the RAS, Akademgorodok st. 50/38, Krasnoyarsk, 660036, Russia

E-mail: shusy@iph.krasn.ru

This work is devoted to the study by Raman spectroscopy of the features of the structural organization of molecular fragments in products of thermal solvolysis of coal in hydrocarbon solvents. The samples were obtained by dissolving GZhR grade coal in an environment of high-boiling fractions of hydrocarbon residues from coal and oil refining at a moderate temperature of 380 °C, without the use of hydrogen and catalysts. The solvent series included coal tar of high-temperature coking of coal, anthracene fraction of coal tar, heavy gas oil of catalytic cracking of petroleum raw materials and a mixture of coal tar with heavy gas oil of catalytic cracking. Pitch samples were obtained by vacuum distillation of distillate fractions from the products of thermal dissolution. The macromolecular carbon structure of the thermal dissolution products and pitch samples was characterized by Raman spectroscopy. The calculation and analysis of the main numerical characteristics of the structure of the obtained products are performed: the degree of graphitization, the measure of sample disorder, and the size of crystallites in the basic plane of carbon atoms. It has been established that the obtained samples represent a complex carbon matrix with graphite-like fragments included in its composition. Products obtained in a solvent environment of coal origin are characterized by an increased proportion of ordered graphite structures compared to products obtained in an petroleum solvent. For pitch products, there was an increase in the degree of graphitization compared with thermal dissolution products, while the indicator characterizing the measure of disorder decreased, which allowed us to conclude that more ordered graphite structures were formed in pitch products. A correlation has been established between the indicators of the ordering of structured carbon fragments according to Raman spectroscopy data and the characteristics of the molecular structure of products obtained by FTIR-spectroscopy. Products characterized by higher aromaticity and a lower degree of substitution of aromatic rings according to FTIR data show a higher degree of graphitization and a lower degree of disorder according to Raman spectroscopy.

Keywords: coal solvolysis, thermal dissolution, polyaromatic hydrocarbons, needle coke, graphitization, Raman spectroscopy

ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции в развитии угольной промышленности связаны с процессами глубокой технологической переработки углей с минимальным воздействием на окружающую среду (нетопливное использование). Такие процессы направлены на получение ценных химических веществ и углеродных материалов с высокой добавленной стоимостью, таких как игольчатый кокс, графитированные материалы различного назначения, включая графитированные электроды электродуговых печей для выплавки стали, электролизного производства алюминия, углеродные волокна, литиевые аккумуляторы, суперконденсаторы, сорбенты, др. стратегически важные углеродные продукты [1-7]. Производство многих из них основано на использовании полициклических ароматических углеводородов, потребность в которых в настоящее время обеспечивается, в основном, каменноугольной смолой. При этом смола является минорным побочным продуктом коксования углей при получении металлургического кокса для доменной плавки чугуна. В последние годы в сталелитейной промышленности получают масштабное развитие “безкоксовые” технологии производства стали, что приведет к резкому спаду объемов выработки каменноугольной смолы и каменноугольного пека [8, 9].

Быстро растущий спрос на углеродные материалы, их высокая рыночная стоимость стимулируют поиск новых источников сырья для их производства. Одно из альтернативных решений базируется на использовании остаточных фракций нефтепереработки [10-12]. Однако ресурсы качественного нефтяного сырья ограничены, для всей мировой нефтепереработки характерно устойчивое увеличение доли тяжелых высокосернистых нефтей [10-12]. При использовании такого сырья необходимо проведение сложных процессов предварительной подготовки, включая ароматизацию, деасфальтизацию, деметаллизацию, очистку от гетероатомов и других нежелательных компонентов, что увеличивает стоимость конечного продукта.

Ключевой особенностью, которая обуславливает привлекательность каменноугольной смолы и пека для производства углеродных материалов, является поликонденсированная ароматическая природа содержащихся в них макромолекул, которые служат строительными элементами углеродных материалов. Процесс низкотемпературного сольволизного растворения угля является альтернативным способом получения полиароматических веществ, так как органическая масса угля изначально

содержит в своем составе ароматические и полиароматические молекулы, олигомеры и мультимеры. В угольном веществе они связаны друг с другом множественными как невалентными межмолекулярными взаимодействиями, так и различными ковалентными сшивками, образуя полимероподобное твердое тело.

В наших ранее выполненных исследованиях [13-16] показано, что поликонденсированные ароматические вещества – основные строительные единицы многих углеродных материалов с различными структурными модификациями – можно селективно получать из углей путем термосольволизного растворения в жидкофазных углеводородных растворителях при низком давлении, умеренной температуре (350-380 °C) без применения водорода и катализаторов. Для создания эффективного процесса переработки углей с получением полиароматических продуктов, пригодных для производства высококачественных углеродных материалов, в т.ч. игольчатого кокса, особенно важными являются знания о строении на молекулярном уровне как исходных веществ, так и получаемых продуктов. На протяжении всего процесса превращения угольного сырья в углеродный материал молекулярные структуры, состоящие преимущественно из углерода, подвергаются превращению, при этом степень гибридизации углерода изменяется. Спектроскопия комбинационного рассеяния наиболее чувствительна к колебаниям связей молекулярной структуры, при которых изменение суммарного дипольного момента незначительно или отсутствует совсем [17-19]. Этому требованию отвечают колебания ковалентных С-С связей, которые характерны для углеродных материалов. Детальное исследование продуктов термического растворения угля методом КР – спектроскопии позволит отслеживать изменение углеродной структуры с целью оптимизации процесса получения продукта с прогнозируемыми свойствами.

Цель работы – исследование методом КР-спектроскопии молекулярной углеродной структуры продуктов термического сольволиза.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для процесса термического растворения использовали каменный уголь марки газовый жирный (Чаданского месторождения, Тува). Уголь относится к витринитовому типу (содержание витринита 85%) и имеет следующие характеристики: выход летучих веществ 37,8 мас.%, содержание углерода 84,7, водорода 5,5, азота 1,3, серы 0,6 и кислорода 7,9 (% мас. на ОМУ). Уголь предварительно

измельчали до фракции менее 1,0 мм и высушивали в вакуумном шкафу.

Серия растворителей включала: каменноугольную смолу высокотемпературного коксования каменного угля (СК), антраценовую фракцию смолы коксования (АФ), тяжелый газойль каталитического крекинга нефтяного сырья (ТГКК) и смесь СК с ТГКК в массовом соотношении 1:1. Зольность технических растворителей не превышала 0,15%. Содержание гетероатомов (серы и кислорода) повышено в АФ (табл. 1).

Процесс растворения угля осуществляли на установке с автоклавом при массовом соотношении уголь:растворитель 1:2, температуре 380 °С и продолжительности изотермического процесса 1 ч. Образцы пекоподобных продуктов (далее продукт терморазложения-ПТР) получали путем горячей седиментации (250 °С) для отделения неорганических компонентов. Выход газообразных продуктов во всех случаях не превышал 0,6%, дистиллятных фракций 4,8%, доля пекоподобного продукта составляла, в зависимости от типа растворителя, от 93,2 до 96,8%. Образцы пеков получены отгонкой от ПТР дистиллятных фракций с температурой кипения до 360 °С.

Таблица 1

Характеристики состава технических растворителей
Table 1. Characteristics of the technical solvents composition

Наименование		Значение характеристики		
		СК	АФ	ТГКК
Зольность, %		0,10	0,05	0,03
Содержание, %	С	91,8	86,4	89,9
	Н	5,1	6,4	8,3
	О	1,2	0,9	0,3
	С	0,5	0,9	0,8
	О	1,4	5,4	0,7

Примечание: СК и АФ произведены ОАО «Алтай-Кокс», ТГКК - АО Газпромнефть-Омский НПЗ

Note: SK and AF were produced by Altai-Koks OJSC, TGKK - by Gazpromneft-Omsk Oil Refinery JSC

Элементный анализ продуктов термического растворения осуществляли с применением CHNS – анализатора Vario EL Cube (Германия). Содержание кислорода рассчитывали по разности.

Молекулярную углеродную структуру продуктов характеризовали методом КР-спектроскопии. Спектры регистрировались на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при возбуждении лазером DPSS laser Excelsior-532-300-CDRH с длиной волны 532 нм и применением 50 кратного объектива, время экспозиции спектра составляло 1200 с,

мощность лазерного излучения, падающего на образец, 0,05 мВт, диаметр пучка возбуждения 2-5 мкм. Количество накоплений полезного сигнала для всех образцов составляло 2 раза. Для каждого образца было протестировано 4-5 частиц из всей пробы, случайным образом отобранных с помощью микроскопа. Измерения проводили в спектральном диапазоне частотного смещения, характерного для первого порядка рассеяния углеродных материалов (500-1900 см⁻¹). При установленном режиме съемки КР-спектров не наблюдалось прогорания образцов в области действия лазера. Выбранный диапазон спектральной области позволяет корректно учитывать колебания атомов углерода различных типов гибридизации, связанные со структурными особенностями получаемых образцов.

Индексы молекулярного строения: S_{ar} – доля ароматического углерода, H_{ar} – доля ароматического водорода, I_{ort} – степень орто-замещения ароматических колец и отношение CH_2/CH_3 оценивали по данным метода ИК-спектроскопии (ИКС) [14, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По данным элементного анализа, ПТР, полученный в нефтяном растворителе, содержал повышенное количество водорода в сравнении с продуктами, полученными в растворителях угольного происхождения (табл. 2).

Таблица 2

Элементный состав ПТР
Table 2. The elemental composition of PTS

Растворитель	Содержание, мас.% на daf					С/Н, at.
	С	Н	О	С	О	
АФ	89,2	5,3	1,4	0,6	3,5	1,4
СК	89,7	5,4	1,3	1,0	2,6	1,3
ТГКК	90,3	7,4	0,6	0,9	0,8	1,0
СК+ТГКК	88,7	6,6	1,1	1,3	2,3	1,1

Концентрации серы и азота, в зависимости от используемого растворителя составляли от 0,6% до 1,3% и от 0,6% до 1,4%, соответственно. Пеки, полученные с использованием растворителей угольного происхождения, содержали 88,7-89,6 % углерода, 4,7-4,9% водорода и 5,7-6,7% гетероатомов. Пек из ПТР (ТГКК) содержал больше водорода (до 6,2%), образец из ПТР (СК+ТГКК) имел средние показатели состава.

Спектры комбинационного рассеяния продуктов термосольволиза угля в частотном диапазоне 500-1900 см⁻¹ показаны на рис. 1.

Наиболее интенсивные полосы наблюдались около 1355-1360 и 1595-1598 см⁻¹, которые,

согласно литературным данным, можно отнести соответственно к дефектной (D-полоса) и упорядоченной (G-полоса) графитовой компоненте [17, 19, 21-24]. Для основных полос характерна асимметричность, связанная с наличием сигналов, ассоциируемых с колебаниями для неупорядоченных и дефектных структур. Видно, что при переходе от ПТР к пекам относительная интенсивность полосы G возрастает, можно предположить, что увеличивается степень упорядоченности графитовой составляющей.

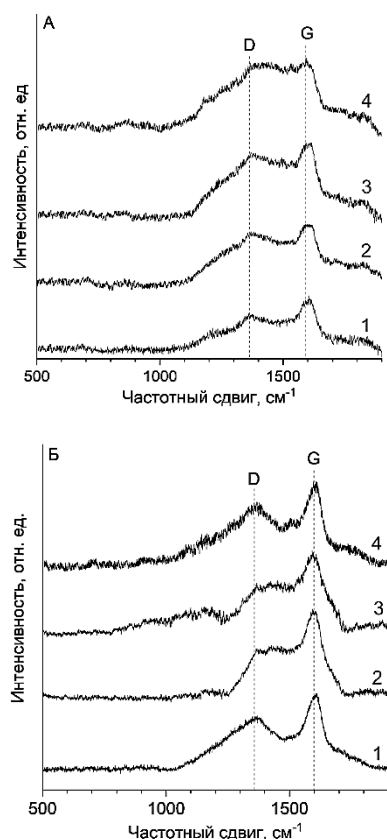


Рис. 1. КР-спектры образцов ПТР (А) и пеков (Б), полученных в процессе термосольволиза угля в серии углеводородных растворителей: 1 – Антраценовая фракция смолы коксования; 2 – Смола коксования; 3 – Тяжелый газойль каталитического крекинга; 4 – Бинарный растворитель, смола коксования + тяжелый газойль каталитического крекинга

Fig. 1. Raman spectra of samples PTS (A) and pitches (B) obtained in the process of thermosolvolytic of coal in a series of hydrocarbon solvents: 1 – Anthracene fraction of coal tar; 2 – Coal tar; 3 – Heavy catalytic cracking gas oil; 4 – Binary solvent, coal tar + heavy catalytic cracking gas oil

Разложение спектров проводили в диапазоне 1000-1800 cm^{-1} , с применением функции псевдо-Фойгта (линейной комбинации функций Гаусса и Лоренца с максимальным содержанием функции Лоренца на уровне 15%). Процесс оптимизации положения и полуширины заданных функций

проходил до момента минимизации критерия согласия Пирсона (χ^2) между исходным спектром и суммой расчетных функций. Наилучшая аппроксимация спектров достигалась разложением на пять суб-полос. Отнесение полос осуществляли в соответствии с литературными данными [21-26]. D-суб-полосы с максимумами при 1200-1210 cm^{-1} , 1350-1360 cm^{-1} , 1510-1520 cm^{-1} отнесены к различным аморфным, неупорядоченным структурным составляющим. Полоса при 1595-1598 cm^{-1} отнесена к упорядоченным графитовым структурам (G), а при 1620-1625 cm^{-1} к графитовым структурам с краевыми дефектами (D_2). Пример разложения КР-спектра представлен на рис. 2.

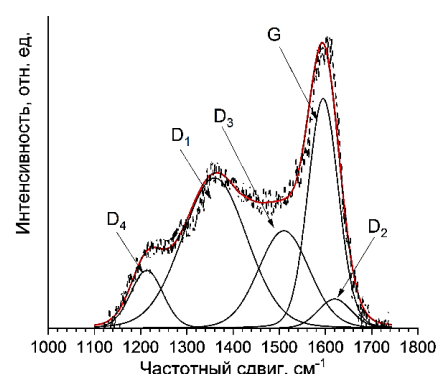


Рис. 2. Пример разложения КР-спектра первого порядка рассеяния образца ПТР, полученного с применением в качестве растворителя АФ

Fig. 2. An example of the decomposition of the first-order scattering Raman spectrum of PTS obtained using AF as a solvent

Полосы, составляющие колебательную структуру исследуемых образцов, с учетом литературных данных, имеют следующую интерпретацию [21-26]:

D_2 (1620-1625 cm^{-1}) – краевые дефекты графитовой плоскости;

G (1595-1598 cm^{-1}) – графитовая фаза;

D_3 (1510-1520 cm^{-1}) – аморфная углеродная фаза между графитовыми слоями;

D_1 (D) (1350-1360 cm^{-1}) – дефекты графитовых плоскостей, присутствие гетероатомов в графитовой плоскости;

D_4 (1200-1210) cm^{-1} – смешанные sp^2 - sp^3 углеродные фрагменты (по типу алкил-арильных C-C структур), протяженные углеродные цепочки.

Для детального описания структуры ПТР и пеков рассчитывали следующие характеристики:

I_D/I_G – мера структурной разупорядоченности исследуемых образцов (отношение интегральных интенсивностей сигналов от дефектной – D и графитовой – G составляющих);

G_f – степень графитизации углеродного материала (рассчитанная как отношение площади под G полосой к общей площади под спектром первого порядка рассеяния, %)

$$G = A_G / \sum_{\nu=900}^{\nu=1900} A \times 100\% \quad (1)$$

L_a – размер графитоподобных кристаллитов в базисной плоскости атомов углерода

$$L_a = C / (I_D / I_G) \quad (2)$$

где C – константа, зависящая от длины волны возбуждающего излучения и при длине волны 532 нм, $C = 4,95$ [26].

По результатам расчетов (табл. 3) установлено, что ПТР, полученные в среде растворителей угольного происхождения (АФ и СК), характеризуются повышенной долей упорядоченных графитовых структур. Степень графитизации ПТР составляла 24,2 и 27,4%. Продукты, полученные в ТГКК и бинарной смеси СК+ТГКК, характеризовались меньшей степенью графитизации (20,2 и 22,4%). Аналогичный характер зависимости от природы растворителя сохраняется для пековых продуктов.

Степень графитизации пеков увеличивается на 17-24% по сравнению с ПТР, при этом показатель, характеризующий меру разупорядоченности, уменьшается, что позволяет сделать вывод о формировании более упорядоченных графитовых структур (табл. 3). Линейный размер графитоподобных кристаллитов пековых продуктов в 1,2-1,6 раз больше, чем ПТР.

Таблица 3

Числовые характеристики молекулярной углеродной структуры ПТР и пеков, рассчитанные на основе данных КР - спектров

Table 3. Numerical characteristics of the molecular carbon structure of PTS and pitches calculated on the basis of Raman spectra data

Растворитель	ПТР			Пеки		
	G, %	I_D/I_G	L_a , нм	G, %	I_D/I_G	L_a , нм
АФ	27,4	1,46	3,4	32,7	0,91	5,4
СК	24,2	1,55	3,2	30,1	0,97	5,1
ТГКК	20,2	2,00	2,4	23,7	1,66	2,9
СК+ТГКК	22,4	1,90	2,6	26,4	1,58	3,1

Интересным представляется дополнить данные, полученные с применением КР-спектроскопии, характеристиками молекулярного состава продуктов термического сольволиза угля, рассчитанными по ИК спектрам [16, 20] (табл. 4). ПТР и пеки, полученные при растворении угля в среде АФ и СК,

имеют высокие индексы ароматичности по углероду и водороду, и наиболее низкую степень замещения ароматических колец (характеризующуюся индексом ортозамещенности I_{ort}). Относительно низкой ароматичностью и более замещенными ароматическими кольцами отличаются ПТР и пеки, полученные в среде ТГКК ($C_{ar} = 0,64$ и $0,76$ и $H_{ar} = 0,31$ и $0,44$, $I_{ort} = 0,20$ и $0,26$), также для них характерно наиболее высокое содержание метиленовых цепочек (соотношение $CH_3/CH_2 = 0,33$ и $0,37$). Продукты, полученные с бинарным растворителем, имели среднюю величину характеристик в сравнении с полученными в каждом растворителе в отдельности.

Таблица 4

Характеристики молекулярного строения ПТР и пеков, рассчитанные на основе данных ИК спектров
Table 4. Characteristics of the PTS and pitches molecular structure calculated on the basis of IR-spectra data

Растворитель	ПТР				Пеки			
	C_{ar}	H_{ar}	I_{ort}	CH_3/CH_2	C_{ar}	H_{ar}	I_{ort}	CH_3/CH_2
АФ	0,90	0,71	0,37	0,41	0,92	0,76	0,49	0,43
СК	0,87	0,67	0,44	0,42	0,89	0,69	0,41	0,43
ТГКК	0,64	0,31	0,20	0,33	0,76	0,44	0,26	0,37
СК+ТГКК	0,76	0,46	0,35	0,34	0,81	0,49	0,31	0,41

При сопоставлении числовых характеристик углеродной структуры продуктов, полученных методом КР-спектроскопии, и параметров молекулярной структуры из данных ИКС, установлено, что они коррелируют между собой. Так продукты, характеризующиеся большей ароматичностью и меньшей степенью замещенности ароматических колец, показывают более высокую степень графитизации и меньшую меру разупорядоченности, что свидетельствует о формировании более структурированной графитоподобной компоненты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением метода КР-спектроскопии исследовано молекулярное строение углеродного каркаса продуктов термического сольволиза угля в растворителях угольного и нефтяного происхождения. Показано, что полученные продукты представляют собой сложную углеродную матрицу с входящими в ее состав (до 27,4% для пекоподобных продуктов и 32,7% для пеков) графитоподобными фрагментами. Продукты, полученные в среде растворителей угольного происхождения (АФ и СК), характеризуются повышенной долей упорядочен-

ных графитовых структур по сравнению с продуктами, полученными в нефтяном растворителе. Можно полагать, что введение растворителя нефтяного происхождения, для которого характерно присутствие в составе ароматических молекул меньшего размера (низкий индекс ароматичности) с более высокой долей и длиной алифатических заместителей [20], затрудняло пространственную упаковку молекул при охлаждении и затвердевании расплавленного продукта.

Установлена корреляция между показателями молекулярной структуры продуктов по данным ИКС (величиной ароматичности и степенью замещенности ароматических колец) и показателями упорядоченности углеродной структуры исследуемых образцов, полученных с применением КР-спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ И БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 24-43-03001). Элементный анализ продуктов термического растворения угля выполнен в рамках

государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН по проекту FWES-2021-0014.

В работе использовано оборудование Красноярского регионального Центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (grant No. 24-43-03001). The elemental analysis of the products of thermal dissolution coal were performed within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences under the project FWES-2021-0014.

The equipment of the Krasnoyarsk Regional Center for Collective Use of the FITC KSC SB RAS was used in the work.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei X.-Y., Zong Z.-M., Fan X., Li Z.-K. Coal production and processing technology. Chap. 17: Coal-Based Products and Their Uses. Boca Raton: CRC Press. 2015. P. 383-412. DOI: 10.1201/b19352-24.
2. Zhang Z., Chen K., Liu D., Lou B., Li M., Guo S., Yu R., Wu B., Gong X., Li G. Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2021. V. 156. P. 105097. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105097.
3. Cheng J., Lu Z., Zhao X., Chen X., Zhu Y., Chu H. Electrochemical performance of porous carbons derived from needle coke with different textures for supercapacitor electrode materials. *Carbon Lett.* 2021. V. 31. P. 57-65. DOI: 10.1007/s42823-020-00149-7.
4. Wei F., He X.J., Zhang H.F., Liu Z.D., Xiao N., Qiu J.S. Crumpled carbon nanonets derived from anthracene oil for high energy density supercapacitor. *J. Power Sources.* 2019. V. 428. P. 8-12. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.096.
5. Chen G., Jin Y., Zhang Z., Zhao W., Su W., Qing T., Chen J., Li Y. A green phenolic resin/needle coke scrap-based carbon/carbon composite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel).* 2021. V. 27. P. 5079-5087. DOI: 10.1007/s11581-021-04278-5.
6. Бейлина Н.Ю., Добрякова Н.Н., Озеренко А.А., Антоныук С.Н., Никишин Д.В. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 106-116. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7191.
7. Трухинов Д.К., Лебедева Е.А., Иванова Е.В., Истомина Т.С., Астафьева С.А. Эффективность извлечения углеродного волокна методом низкотемпературного

REFERENCES

1. Wei X.-Y., Zong Z.-M., Fan X., Li Z.-K. Coal production and processing technology. Chap. 17: Coal-Based Products and Their Uses. Boca Raton: CRC Press. 2015. P. 383-412. DOI: 10.1201/b19352-24.
2. Zhang Z., Chen K., Liu D., Lou B., Li M., Guo S., Yu R., Wu B., Gong X., Li G. Comparative study of the carbonization process and structural evolution during needle coke preparation from petroleum and coal feedstock. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2021. V. 156. P. 105097. DOI: 10.1016/j.jaap.2021.105097.
3. Cheng J., Lu Z., Zhao X., Chen X., Zhu Y., Chu H. Electrochemical performance of porous carbons derived from needle coke with different textures for supercapacitor electrode materials. *Carbon Lett.* 2021. V. 31. P. 57-65. DOI: 10.1007/s42823-020-00149-7.
4. Wei F., He X.J., Zhang H.F., Liu Z.D., Xiao N., Qiu J.S. Crumpled carbon nanonets derived from anthracene oil for high energy density supercapacitor. *J. Power Sources.* 2019. V. 428. P. 8-12. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.04.096.
5. Chen G., Jin Y., Zhang Z., Zhao W., Su W., Qing T., Chen J., Li Y. A green phenolic resin/needle coke scrap-based carbon/carbon composite as anode material for lithium-ion batteries. *Ionics (Kiel).* 2021. V. 27. P. 5079-5087. DOI: 10.1007/s11581-021-04278-5.
6. Beilina N.Y., Dobryakova N.N., Ozerenko A.A., Antonyuk S.N., Nikishin D.V. Influence of hydrocarbon processing conditions on the structure and properties of electrode coke and graphite based on it. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 106-116 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7191.
7. Trukhinov D.K., Lebedeva E.A., Ivanova E.V., Istomina T.S., Astaf'eva S.A. Efficiency of carbon fiber extraction by low-temperature solvolysis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh.*

- сольволиза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 4. С. 59-66. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7162.
8. **Kozlov A.P., Subbotin S.P., Solodov V.S., Cherkasova T.G.** Innovative coal-tar products at PAO Koks. *Coke Chem.* 2020. V. 7. P. 344-350. DOI: 10.3103/S1068364X20070054.
9. **Кузнецов П.Н., Исмагилов З.Р., Кузьмин В.И.** Развитие способов получения ароматического сырья для производства углеродных материалов различного назначения. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2022. Т. 3. С. 300-308. DOI: 10.15372/KhUR2022385.
10. **Sawarkar A.N., Pandit A.B., Samant S.D., Joshi J.B.** Petroleum residue upgrading via delayed coking: a review. *Canad. J. Chem. Eng.* 2007. V. 85. N 1. P. 1-24. DOI: 10.1002/cjce.5450850101.
11. **Chen P., Metz J.N., Mennito A.S., Merchant S., Smith S.E., Siskin M., Rucker S.P., Dankworth D.C., Kushnerick J.D., Yao N., Zhang Y.** Petroleum pitch: exploring a 50-year structure puzzle with real-space molecular imaging. *Carbon*. 2020. V. 161. P. 456-465. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.01.062.
12. **Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Pyagay I.N.** Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review). *Fuel*. 2022. V. 310. Pt. A. P. 122265. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122265.
13. **Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I.** Comparative study of the properties of the coal extractive and commercial pitches. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 5402-5410. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00158.
14. **Kuznetsov P.N., Safin V.A., Avid B., Kuznetsova L.I., Purevsuren B., Ismagilov Z.R.** Thermal dissolution of coals of the metamorphism series in the anthracene fraction of coking tar: an analysis of correlations with the chemical and technological properties of coals. *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. P. 69-77. DOI: 10.3103/S0361521921020038.
15. **Kuznetsov P.N., Ismagilov Z.R., Kuznetsova L.I., Avid B., Fan X., Mikhailova E.S.** The composition and properties of soluble products from the coal thermosolvolytic with hydrocarbon residues and blends as solvents. *Eur. Chem. Technol. J.* 2022. V. 24. P. 183-190. DOI: 10.18321/ectj1431.
16. **Кузнецов П.Н., Авид Б., Кузнецова Л.И., Обухова А.В.** Альтернативные связующие вещества анодов для электролиза алюминия. *Цветные металлы*. 2023. V. 6. P. 39-45. DOI: 10.17580/tsm.2023.06.05.
17. **Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Mikhaylova E.S.** Molecular Structure of Needle Coke Carbon Framework: Raman Spectral Data. *Coke Chem.* 2021. V. 64. P. 322-326. DOI: 10.3103/S1068364X2107005X.
18. **Исмагилов З.Р., Никитин А.П., Гаврилюк О.М.** Особенности строения углеродного каркаса α -фракций каменноугольных пеков различных марок, полученных из каменноугольной смолы. *Химия в интересах устойчив. развития*. 2023. V. 31. P. 277-281. DOI: 10.15372/KhUR2023465.
19. **Jun Xu, Qichen He, Zhe Xiong, Yun Yu, Shu Zhang, Xun Hu, Long Jiang, Sheng Su, Song Hu, Yi Wang, Jun Xiang.** Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Investigating Thermochemical Processing of Coal, Biomass, and Wastes: Recent Advances and Future Perspectives. *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 2870-2913. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03298.
20. **Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I.** Solvolysis of bituminous coal in coal- and petroleum-derived commercial solvents. *ACS OMEGA*. 2020. V. 5. P. 14384-14393. DOI: 10.1021/acsomega.0c00915.
21. **Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U.** Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1731-1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
8. **Kozlov A.P., Subbotin S.P., Solodov V.S., Cherkasova T.G.** Innovative coal-tar products at PAO Koks. *Coke Chem.* 2020. V. 7. P. 344-350. DOI: 10.3103/S1068364X20070054.
9. **Kuznetsov P.N., Ismagilov Z.R., Kuzmin V.I.** Development of Methods for Obtaining Aromatic Feedstock for the Production of Carbon Materials for Various Purposes. *Chem. Sustain. Develop.* 2022. V. 3. P. 292-300. DOI: 10.15372/CSD2022385.
10. **Sawarkar A.N., Pandit A.B., Samant S.D., Joshi J.B.** Petroleum residue upgrading via delayed coking: a review. *Canad. J. Chem. Eng.* 2007. V. 85. N 1. P. 1-24. DOI: 10.1002/cjce.5450850101.
11. **Chen P., Metz J.N., Mennito A.S., Merchant S., Smith S.E., Siskin M., Rucker S.P., Dankworth D.C., Kushnerick J.D., Yao N., Zhang Y.** Petroleum pitch: exploring a 50-year structure puzzle with real-space molecular imaging. *Carbon*. 2020. V. 161. P. 456-465. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.01.062.
12. **Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Pyagay I.N.** Methods for modifying needle coke raw materials by introducing additives of various origin (review). *Fuel*. 2022. V. 310. Pt. A. P. 122265. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122265.
13. **Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I.** Comparative study of the properties of the coal extractive and commercial pitches. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 5402-5410. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00158.
14. **Kuznetsov P.N., Safin V.A., Avid B., Kuznetsova L.I., Purevsuren B., Ismagilov Z.R.** Thermal dissolution of coals of the metamorphism series in the anthracene fraction of coking tar: an analysis of correlations with the chemical and technological properties of coals. *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. P. 69-77. DOI: 10.3103/S0361521921020038.
15. **Kuznetsov P.N., Ismagilov Z.R., Kuznetsova L.I., Avid B., Fan X., Mikhailova E.S.** The composition and properties of soluble products from the coal thermosolvolytic with hydrocarbon residues and blends as solvents. *Eur. Chem. Technol. J.* 2022. V. 24. P. 183-190. DOI: 10.18321/ectj1431.
16. **Kuznetsov P.N., Avid B., Kuznetsova L.I., Obukhova A.V.** Alternative anode binders for aluminum electrolysis. *Tsvetnye Metally*. 2023. V. 6. P. 39-45 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2023.06.05.
17. **Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Mikhaylova E.S.** Molecular Structure of Needle Coke Carbon Framework: Raman Spectral Data. *Coke Chem.* 2021. V. 64. P. 322-326. DOI: 10.3103/S1068364X2107005X.
18. **Ismagilov Z.R., Nikitin A.P., Gavrilyuk O.M.** Structural features of the carbon framework in α -fractions of different grades of coal-tar pitch obtained from coal tar. *Chem. Sustain. Develop.* 2023. V. 31. P. 267-271. DOI: 10.15372/CSD2023465.
19. **Jun Xu, Qichen He, Zhe Xiong, Yun Yu, Shu Zhang, Xun Hu, Long Jiang, Sheng Su, Song Hu, Yi Wang, Jun Xiang.** Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Investigating Thermochemical Processing of Coal, Biomass, and Wastes: Recent Advances and Future Perspectives. *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 2870-2913. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03298.
20. **Kuznetsov P.N., Kamenskiy E.S., Kuznetsova L.I.** Solvolysis of bituminous coal in coal- and petroleum-derived commercial solvents. *ACS OMEGA*. 2020. V. 5. P. 14384-14393. DOI: 10.1021/acsomega.0c00915.
21. **Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U.** Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1731-1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.

- information. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1731-1742. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.018.
22. **Morga R., Jelonek I., Kruszewska K., Szulik W.** Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes. *Int. J. Coal Geol.* 2015. V. 144-145. P. 130-137. DOI: 10.1016/j.coal.2015.04.006.
 23. **Manoj B.** A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2016. V. 3. I. 2. P. 123-132. DOI: 10.1007/s40789-016-0134-1.
 24. **Nikitin A.P., Dudnikova Y.N., Mikhaylova E.S., Ismagilov Z.R.** Raman Characteristics of Kuznetsk Basin Coal and Coal-Based Sorbents. *Coke Chem.* 2019. V. 62. P. 379-384. DOI: 10.3103/S1068364X19090059.
 25. **Zhu Y., Zhao C., Xu Y., Hu C., Zhao X.** Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part I): The Effects of Aromatic Index (fa) in Refined Coal Pitch. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 3456-3464. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00160.
 26. **Matthews M.J., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Endo M.** Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon material. *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 10. P. R6585. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R6585.
 22. **Morga R., Jelonek I., Kruszewska K., Szulik W.** Relationships between quality of coals, resulting cokes, and micro-Raman spectral characteristics of these cokes. *Int. J. Coal Geol.* 2015. V. 144-145. P. 130-137. DOI: 10.1016/j.coal.2015.04.006.
 23. **Manoj B.** A comprehensive analysis of various structural parameters of Indian coals with the aid of advanced analytical tools. *Int. J. Coal Sci. Technol.* 2016. V. 3. I. 2. P. 123-132. DOI: 10.1007/s40789-016-0134-1.
 24. **Nikitin A.P., Dudnikova Y.N., Mikhaylova E.S., Ismagilov Z.R.** Raman Characteristics of Kuznetsk Basin Coal and Coal-Based Sorbents. *Coke Chem.* 2019. V. 62. P. 379-384. DOI: 10.3103/S1068364X19090059.
 25. **Zhu Y., Zhao C., Xu Y., Hu C., Zhao X.** Preparation and Characterization of Coal Pitch-Based Needle Coke (Part I): The Effects of Aromatic Index (fa) in Refined Coal Pitch. *Energy Fuels*. 2019. V. 33. P. 3456-3464. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00160.
 26. **Matthews M.J., Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Endo M.** Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon material. *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 10. P. R6585. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.R6585.

Поступила в редакцию 06.02.2025

Принята к опубликованию 15.04.2025

Received 06.02.2025

Accepted 15.04.2025