



# МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НЕФТЯНЫЕ АСФАЛЬТЕНЫ КАК УСИЛИТЕЛИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ФАЗОПЕРЕХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПАРАФИНА

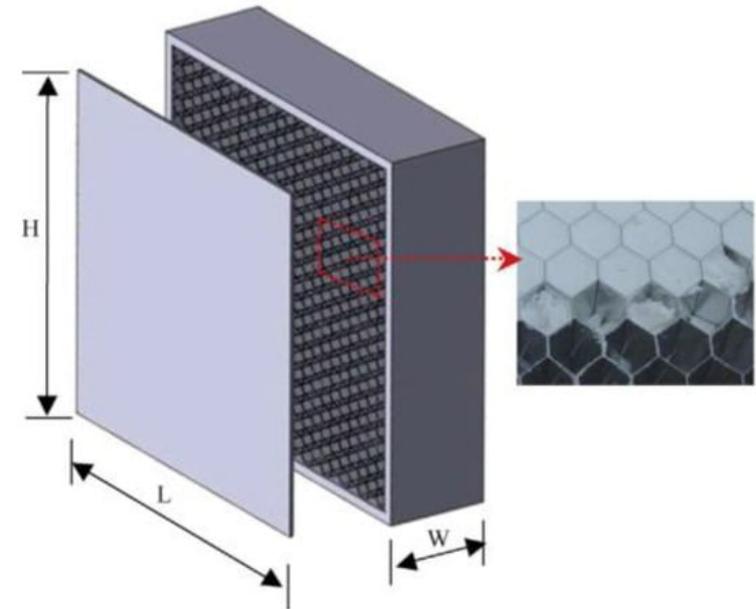
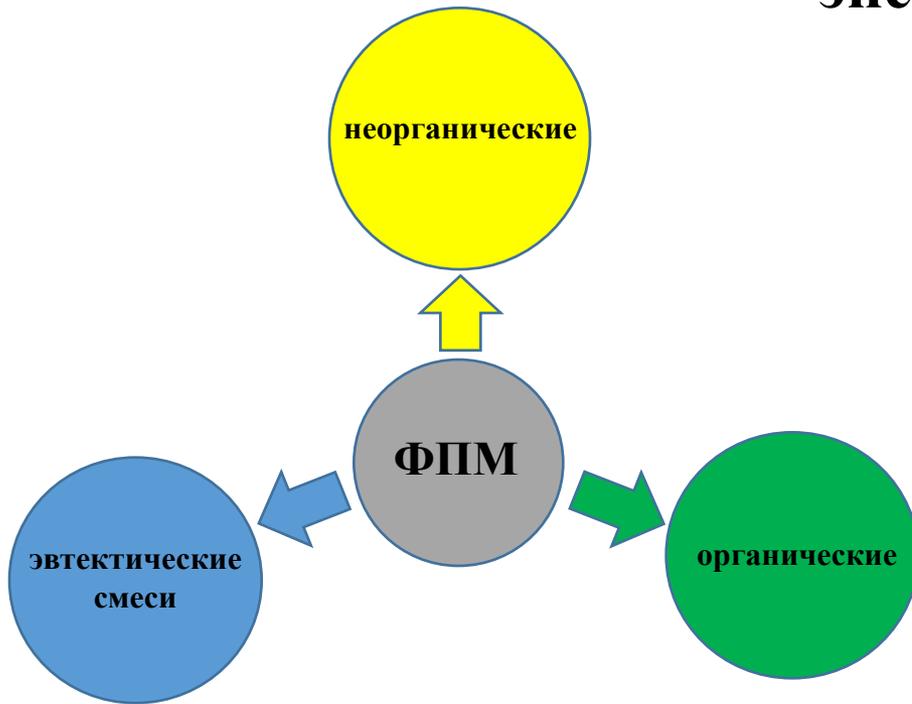
**Ю.Ю. Борисова<sup>1</sup>, М.Р. Якубов<sup>1</sup>, Д.Н. Борисов<sup>1</sup>, Д.В. Милордов<sup>1</sup>, В.В. Макарова<sup>2,3</sup>,  
С.В. Антонов<sup>2,3</sup>**

*<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН  
420088, Казань, Арбузова, 8*

*<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
119991, Москва, Ленинский пр., 29*

*<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН  
199004, г. Санкт-Петербург, В. О. Большой пр., 31*

# Фазопереходные материалы (ФПМ) для сохранения тепловой энергии



Стеновая панель из микрокапсулированного сотового наполнителя из ФПМ

Sarbu, I., & Sebarchievici, C. (2018). A comprehensive review of thermal energy storage. *Sustainability*, 10(1), 191.

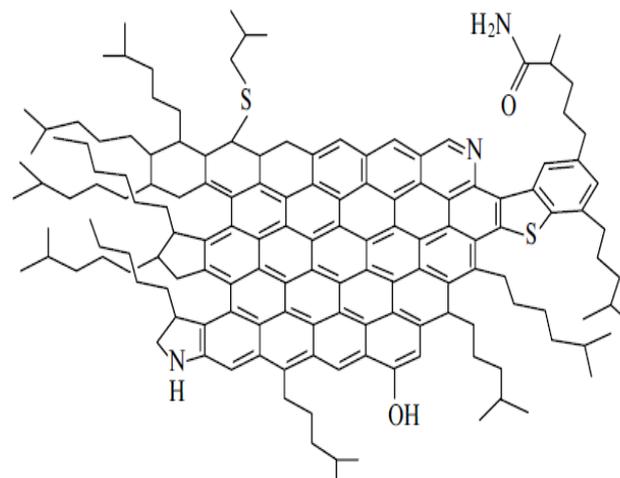
Глиняные кирпичи, содержащие макрокапсулы ФПМ



# Структура нефтяных асфальтенов и графена



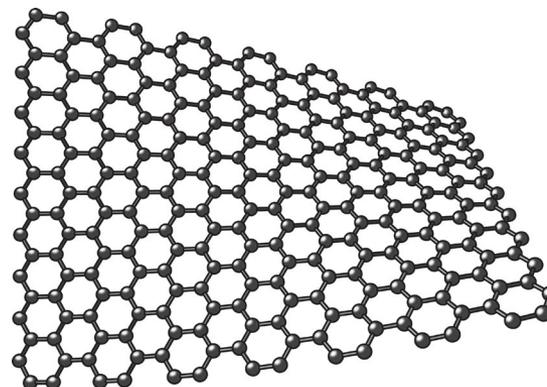
нефтяные асфальтены



Структура асфальтенов тяжелых нефтей Венесуэлы  
Murgich, J. et al. *Energy & Fuels*, 1996, 10(1), 68-76.

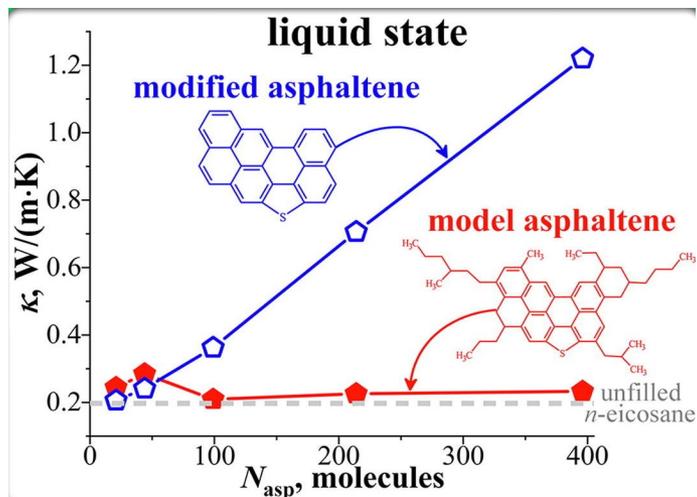


графеновый порошок

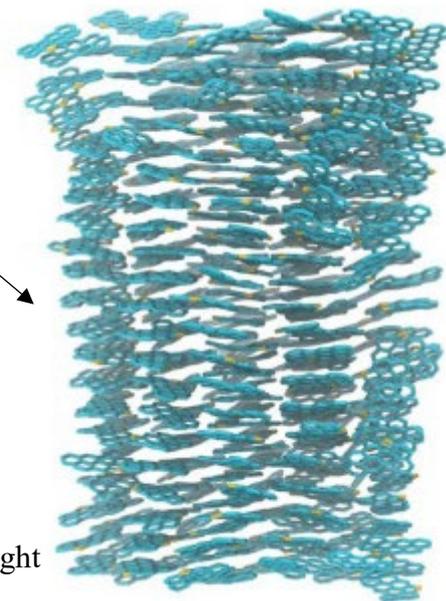


G. Chen et al. An experimental and numerical investigation on a paraffin wax/graphene oxide/carbon nanotubes composite material for solar thermal storage applications. *Applied Energy* 2020, 264, 114786

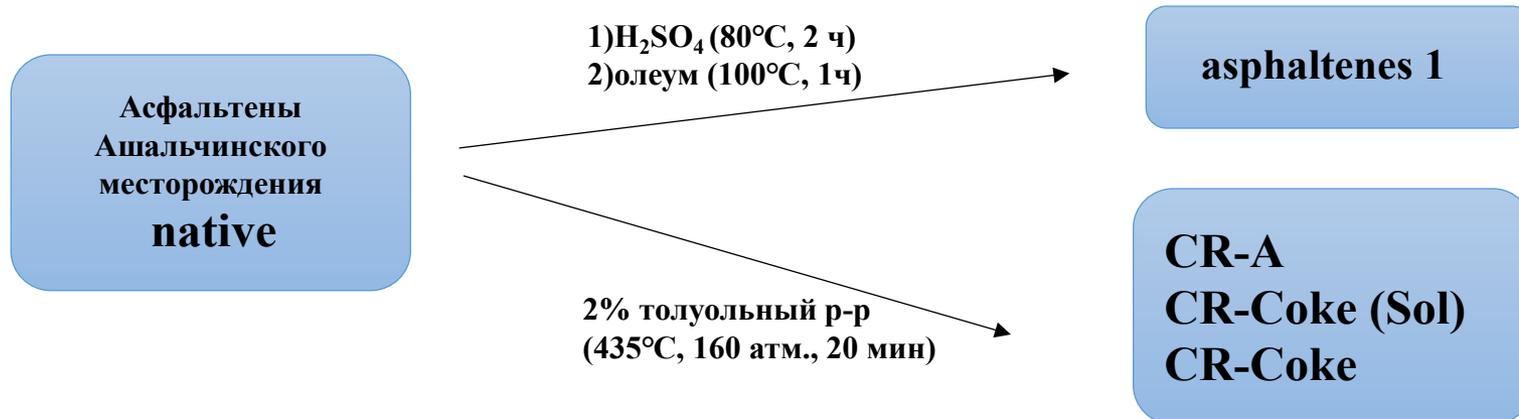
# Модификация асфальтенов



Столбчатая  
упаковка  
асфальтенов



Glova, A. D. et al. Asphaltenes as novel thermal conductivity enhancers for liquid paraffin: Insight from in silico modeling. Journal of Molecular Liquids, 2022, 346, 117112.



# Характеристика модифицированных асфальтенов

Параметры РФЭС спектров (Есв, эВ - относительная интенсивность пика, %)

Образец	C1s	S2p	O1s	N1s
<b>Asphaltenes 1</b>	284.5 – 56 C=C аром 285.0 – 22 алифат. 286.5 - 15.3 C-O-C/C-OH 288.7- 5.4 COOH/COOC 290.5 – 1.3 shake-up пик (π - π* сателлит пика 284,5эВ)	163.95 – 11 R-S 165.0 – 5 R-S-O- 168.8 – 85 R-SO <sub>3</sub> H	532.0 – 45 R-SO <sub>3</sub> H 533.3 -55 O-C	400.1 – пиррол
<b>CR-A</b>	284.7 – 27 C=C аром 285.1 – 60 алифат. 286.9 – 6 C-O-C 288.1 – 3.5 C=O ket 290.5 – 3.5 shake-up пик (π - π* сателлит пика 284,7 эВ)	164.0 - 75 R-S 165.5 – 20 S-O/H 168.4 – 5 R-SO <sub>3</sub> H	531.3 – 20 C=O 533 – 80 C-O	400.0 -пиррол
<b>CR-Coke (Sol)</b>	284.5 – 81 C=C графитопод. 284.7 – 11 аром 287.6 – 2 C=O 289.0 – 3 COOH 290.8 – 3 shake-up пик (π - π* сателлит пика 284,7 эВ)	163.8 -85 R-S 168.5 – 15 R-SO <sub>3</sub> H	531.4 – 47 C=O 533 – 53 C-O	398.3 – 26 пиридин 400.1 – 74 пиррол
<b>CR-Coke</b>	284.5 – 82 C=C графитопод. 284.7 – 8 C=C аром. 287.6 – 1 C=O 289.3 – 5 COOH 290.9 – 4 shake-up пик (π - π* сателлит пика 284,7 эВ)	163.8 -96 R-S 168.4 – 4 R-SO <sub>3</sub> H	531.3 – 37 C=O 533 – 63 C-O	398.3 – 33 пиридин 400.1 – 67 пиррол

Элементный состав по данным РФЭС (поверхность) и CHNS анализа

Образец	Содержание, % мас. (поверх)				Содержание, % мас.					Н/С
	С	N	O	S	С	H	N	S	O*	
<b>native</b>	93.0	1.0	2.1	3.6	80.88	8.11	2.14	6.95	1.92	1.2
<b>asphaltenes 1</b>	55.2	0.5	35.0	9.3	72.64	4.67	0.44	8.87	13.38	0.77
<b>CR-A</b>	91.8	2.0	3.2	2.9	80.85	6.15	2.14	7.73	3.13	0.91
<b>CR-Coke (Sol)</b>	88.6	2.2	5.9	3.3	75.42	3.94	2.02	8.19	10.43	0.63
<b>CR-Coke</b>	90.2	2.1	4.9	2.9	76.49	3.60	2.70	7.56	9.65	0.56

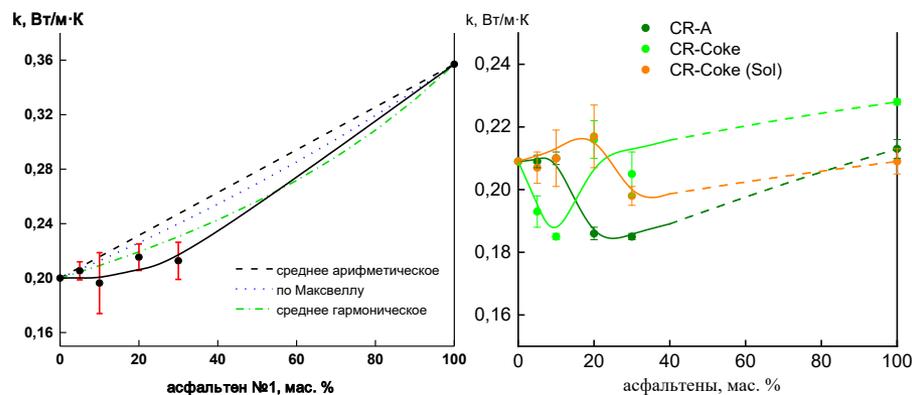
\*содержание кислорода рассчитывали как разницу между 100% и суммой содержания других элементов.

# Характеристика парафиновых композитов, наполненных модифицированными асфальтенами

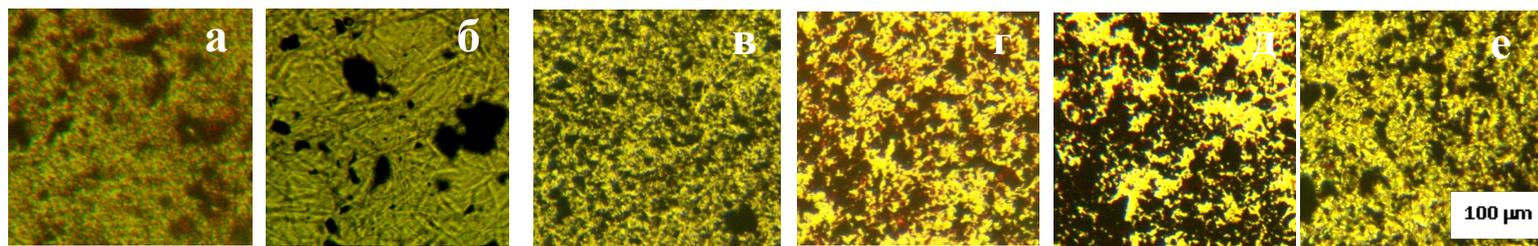
## Теплофизические свойства систем на основе парафина

Содержание наполнителя, мас. %	Плавление		Кристаллизация		Степень кристалличности парафина в композите, %
	$T_{пл}$ , °C	$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$T_{кр}$ , °C	$\Delta H_{кр}$ , Дж/г	
0 (парафин)	58.2	198.5	40.7	210.0	67.1
5 (асфальтены 1)	52.0	141.8	49.6	119.7	50.5
20 (асфальтены 1)	54.1	111.3	48.9	102.5	47.0
5 (CR-A)	59.3	151.6	42.6	132.4	54.0
10 (CR-A)	57.9	95.5	42.2	83.5	35.9
20 (CR-A)	58.4	110.0	43.1	102.4	46.5
30 (CR-A)	59.4	97.7	41.4	84.9	47.2
5 (CR-Coke)	53.8	110.1	49.1	95.8	39.2
10 (CR-Coke)	56.7	129.6	42.8	116.2	48.7
20 (CR-Coke)	59.5	126.8	41.6	108.8	53.6
30 (CR-Coke)	56.9	125.1	43.0	112.8	60.4
5 (CR-Coke Sol)	59.0	143.9	41.3	123.0	51.2
10 (CR-Coke Sol)	56.7	145.3	43.5	132.6	54.6
20 (CR-Coke Sol)	59.1	230.1	41.8	203.2	97.3
30 (CR-Coke Sol)	56.9	116.7	44.4	107.8	56.4

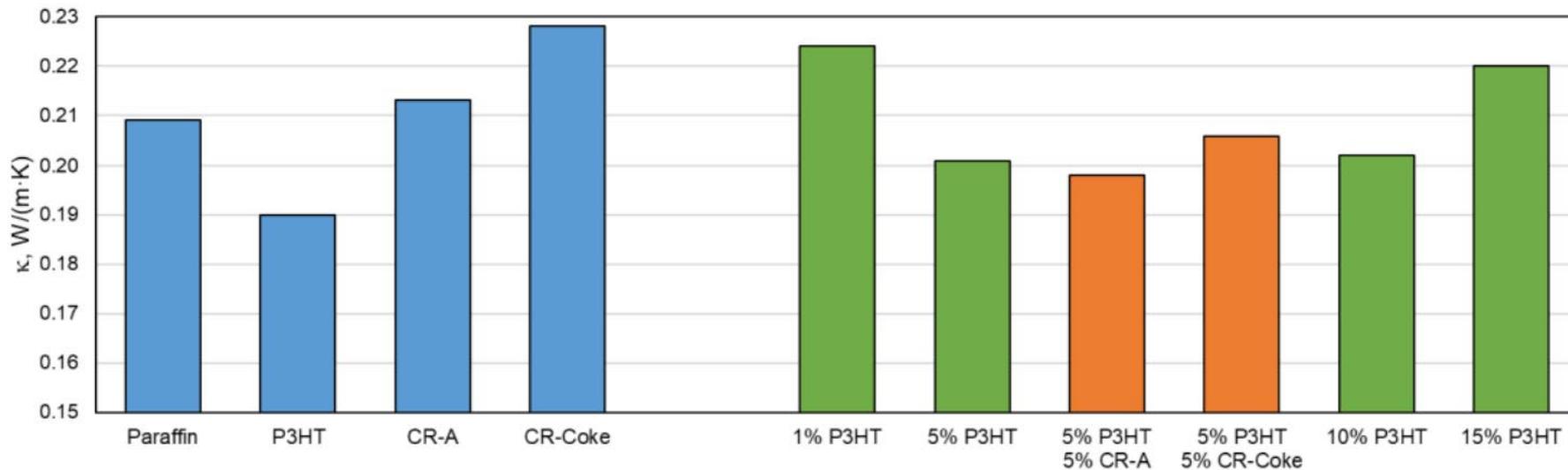
## Теплопроводность парафиновых композитов



# Характеристика парафиновых композитов с модифицированными асфальтенами и поли-3-гексилтиофеном

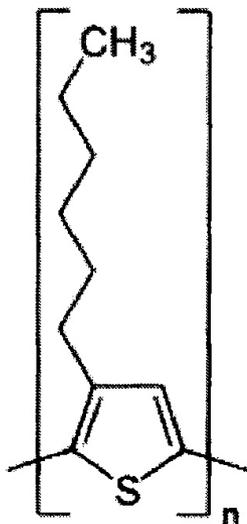


Микрофотография композита на основе парафина, содержащего 5 % мас. CR-A (а), CR-Coke (б), CR-Coke Sol (в), 5% мас. % ПЗГТ (г), 5% мас. ПЗГТ+ 5 % мас. CR-A (д) и 5% мас. ПЗГТ+ 5 % мас. CR-Coke (е).

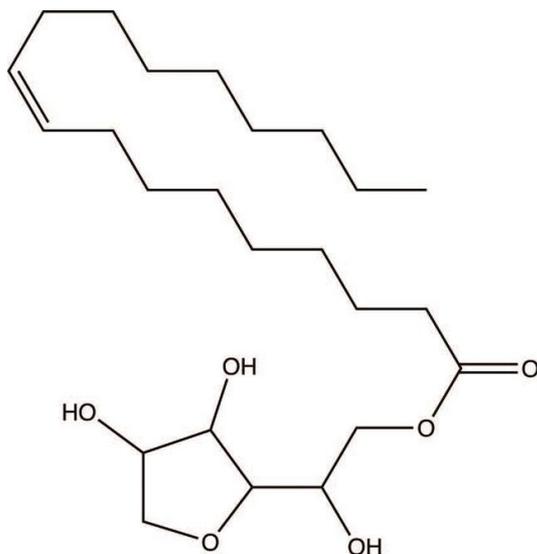


Теплопроводность чистых компонентов (синие столбики), смесей парафина с ПЗГТ (зеленые столбики) и тройные смеси, содержащие 5 мас.% ПЗГТ и различные типы асфальтенов (оранжевые полоски).

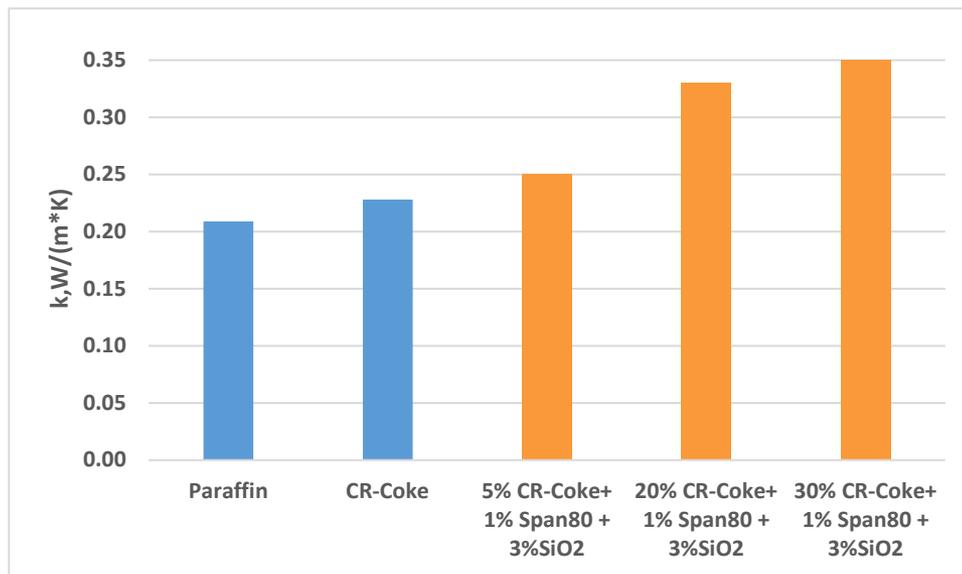
# Поверхностно-активные вещества для улучшения диспергирования модифицированных асфальтенов в парафине и усиления теплопроводности



**P3HT**



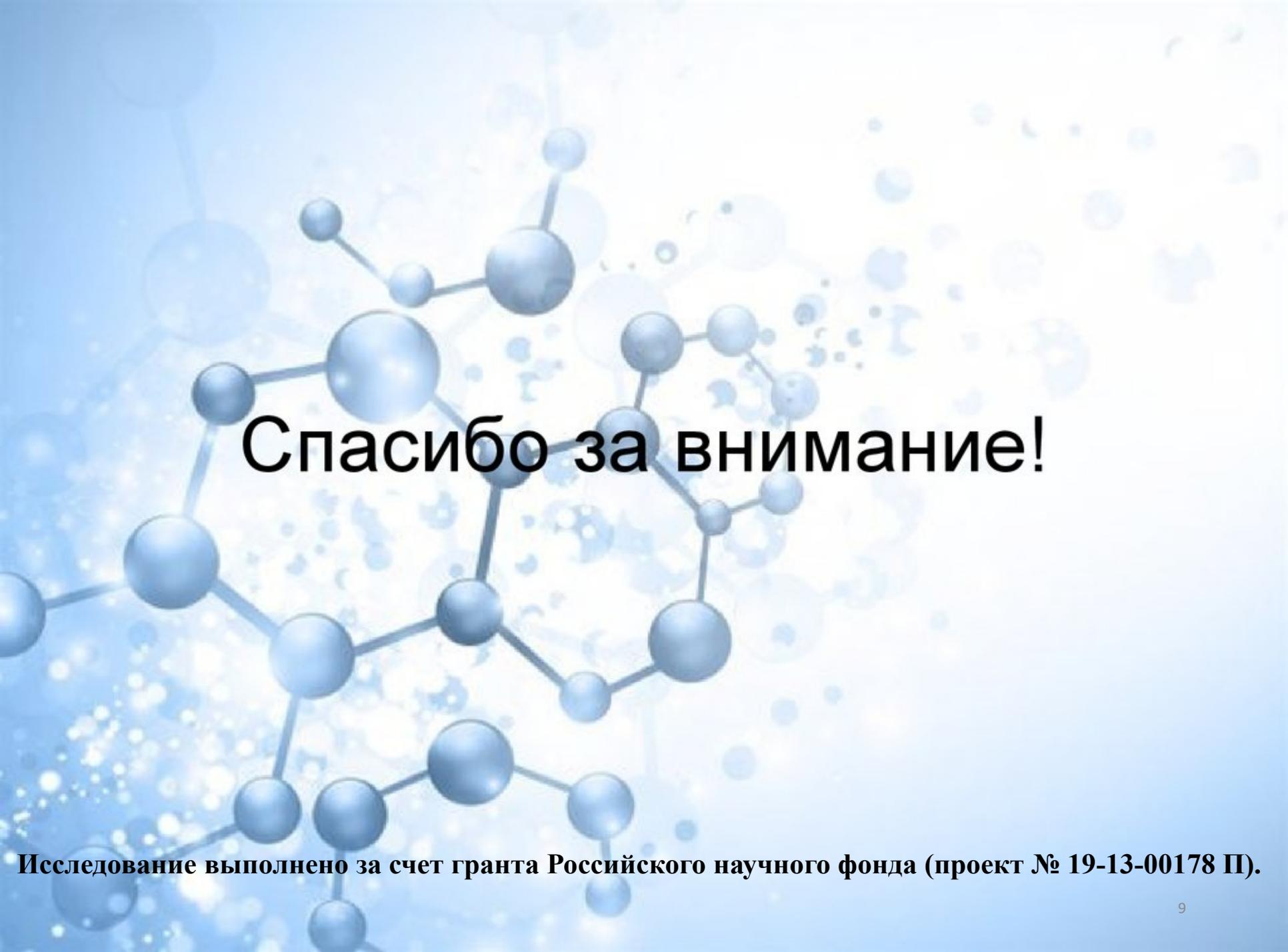
**Span 80**



Теплопроводность чистых компонентов (синие столбики), смесей парафина с асфальтенами CR-Coke и ПАВ (оранжевые полоски).

Al-Janabi, A. S., Hussin, M., & Abdullah, M. Z. (2021). Stability, thermal conductivity and rheological properties of graphene and MWCNT in nanolubricant using additive surfactants. *Case Studies in Thermal Engineering*, 28, 101607.

Larin, S. V., Makarova, V. V., Gorbacheva, S. N., Yakubov, M. R., Antonov, S. V., Borzdun, N. I., Lyulin, S. V. (2022). Impact of Conjugated Polymer Addition on the Properties of Paraffin-Asphaltene Blends for Heat Storage Applications: Insight from Computer Modeling and Experiment. *The Journal of Chemical Physics*.



**Спасибо за внимание!**

**Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-13-00178 П).**