

# 沥青质衍生新型碳材料的研究进展

白天姿

(中石化(北京)化工研究院有限公司,北京 100013)

**摘要:** 沥青质是原油中最重的组分,是一种年产量约百万吨的低成本炼油副产品。沥青质具有高分子量、高含碳量、高芳香度的特点,同时非常易于交联和聚合,是生产新型碳材料如碳纤维、活性炭、石墨烯和碳纳米管的潜在材料。然而,沥青质目前几乎没有真正的市场应用价值,除了部分被用作铺路材料外,通常作为炼油副产品被当作废物处理掉,不仅造成了巨大的资源浪费,而且对环境造成了严重的损害。在循环经济和碳中和的背景下,如何创新沥青质材料的应用,变废为宝,成为急需解决的问题。综述了沥青质基新型碳材料的研究现状,讨论了沥青质作为生产新型碳材料原料存在的优势和困难。最后,对沥青质基新型碳材料大规模生产的未来研究方向进行了展望,为沥青质高价值的利用提供了解决方案,有助于推动其工业化大规模应用。

**关键词:** 沥青质;碳纤维;活性炭;石墨烯;碳纳米管;废物利用;衍生新型碳材料;研究进展

**中图分类号:** TQ522.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9981(2024)01-0116-07

**引文格式:** 白天姿. 沥青质衍生新型碳材料的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2024, 18(1): 116-122.

BAI Tianzi. Review of Asphaltene-Derived Value Added Novel Carbon Materials[J]. Materials Research and Application, 2024, 18(1): 116-122.

## 0 引言

沥青质是原油中不溶于直链烷烃而溶于芳香烃的物质<sup>[1]</sup>,其主要组成为C和H元素,以及含有少量O、N、S和V等元素,具有高分子量、高芳香度的特点<sup>[2]</sup>,分子结构与碳材料具有一定的相似性。截至2022年,全球沥青质储量估计为1—2万亿桶<sup>[3]</sup>。

由于沥青质具有生物降解性差、可燃性和反应活性强的特点,使其应用成为石油行业的一大难题。天然沥青除部分可用作铺路材料外<sup>[4]</sup>,通常作为燃料使用,或者丢弃于尾矿池和垃圾填埋场,造成成本增加和资源浪费,同时对土地、水和空气造成了破坏。随着原油重质化的持续,沥青质的产量越来越多,沥青质的有效利用显得越来越重要<sup>[5]</sup>。

近年来,出现的新型碳材料如活性炭<sup>[6-7]</sup>、碳纤维<sup>[8]</sup>、石墨烯<sup>[9]</sup>、碳纳米管<sup>[10-12]</sup>,正推动纳米技术在科学及工程各个领域中的发展<sup>[13]</sup>。然而,新型碳材料的生产一般需要复杂的技术和昂贵的原材料,高昂的成本制约了新型碳材料的大规模应用。作为一种富含碳(70%—80%)的天然有机物沥青质易于交联和聚合的特性,引起了研究人员的兴趣。通过热解和碳化等技术可将沥青质制备成新型碳材料,因此

其被认为是潜在的新型碳材料的前驱体<sup>[14]</sup>。由于沥青质为低成本的炼油副产品,其正好弥补了新型碳材料原料不足的问题,使新型碳材料大规模、低成本生产成为可能。目前,沥青质基新型碳材料已经在催化<sup>[15]</sup>、储能<sup>[16]</sup>、水处理<sup>[17]</sup>、生物成像<sup>[18]</sup>等方面,展现了广阔的应用前景。

迄今为止,关于使用沥青质或富含沥青质的原料(如重油油渣、煤液化残渣等)制备沥青质基新型碳材料已经有了许多研究,也在实验室规模上取得了一定的进展,但是尚无关于工业化生产的报道。为了推动沥青质基新型碳材料的发展,本文综述了现阶段沥青质基新型碳材料生产工艺流程和应用场景,同时与传统生产进行了比较,讨论了沥青质基新型碳材料从实验室规模到工业化生产规模的制约因素,最后对未来的研究方向进行了展望。

## 1 沥青质基新型碳材料

### 1.1 沥青质基活性炭

活性炭是高度多孔材料,较大的表面积赋予了活性炭较强的吸附能力<sup>[19]</sup>。活性炭经常被用于处理污染物、有毒气体和颜料,是广泛应用的多孔炭材

收稿日期:2023-12-07

作者简介:白天姿,博士,工程师,研究方向为胶体与界面化学。E-mail: baitz.bjhy@sinopec.com。

料。大规模生产活性炭,是将沥青质变废为宝的新途径<sup>[20]</sup>。活性炭活化机理是通过化学反应产生 $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 等物质,从而促进比表面积增加的过程。以典型的KOH对沥青质进行活化为例<sup>[21]</sup>,KOH在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上分解为 $K_2O$ 和水,C与水反应生成 $CO$ 和 $H_2$ , $CO$ 与水反应生成 $CO_2$ 和 $H_2$ , $CO_2$ 和 $K_2O$ 反应生成 $K_2CO_3$ ,在此过程中部分C原子转化成了气体而形成空隙,当温度高于 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $K_2CO_3$ 发生分解,并与C反应生成K,K作为金属占据C晶格,可以维持孔结构的进一步稳定,此过程中孔进一步拓展并得以充分发展,最后去除K及其化合物即可得到高比表面的碳材料。

在1980年,Yamaguchi<sup>[22]</sup>利用NaOH对沥青质进行活化即得到了活性炭,机理是钠离子会阻碍沥青质在石墨化过程中C的晶体排列,但是该方法获得活性炭的收率不高,对甲基蓝有吸附作用的活性炭产率最高只有48%。后续的研究中,Rabeea等<sup>[20]</sup>利用KOH活化沥青质,并在活化后加入了15%氢氟酸处理5 h,该方法制备的活性炭收率可达92%,该活性炭表面分布了大量 $1.4\text{--}4.5\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙及极少的小于 $1.4\text{ }\mu\text{m}$ 的孔隙,孔隙体积为 $1.31\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、活性表面积为 $970\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,该活性炭对甲基蓝的吸附效率达到 $218\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ,表现出对大分子有较强的吸附能力。KOH相比于NaOH活化效果更好,更加充分地分解了原始有机物,从而产生了更多的孔隙结构,但腐蚀性更大。另外,KOH化学活性较强,在反应过程中更容易产生醚结构,从而提升了吸附性能。Wu等<sup>[23]</sup>将活化温度进一步提升,虽然活性炭的收率减小,但活性炭表现出了更大的比表面积和更强的吸附能力。Kueh等<sup>[6]</sup>以KOH为化学活性剂,对沥青质前驱体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行活化90 min,根据沥青质杂质含量的不同,最终得到活性炭的平均孔径为 $9.85\text{--}10.92\text{ \AA}$ 、比表面积为 $1\ 590\text{--}1\ 605\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,在活化之前在空气中 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 下对沥青质氧化12 h,最终得到的活性炭产物的比表面积增加到 $2\ 358\text{--}2\ 894\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ,这是因为预氧化处理增加了沥青质的酸性,使其与KOH结合更加充分,该活性炭产品对二氧化碳展现了良好的吸附性,表现出对小分子的吸附能力。

莫宝庆等<sup>[24]</sup>通过悬浮法将沥青分散在分散剂中并呈现球形,经过 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化和 $750\text{ }^\circ\text{C}$ KOH活化后制备出球形度好、表面光滑的球形活性炭,其表面积可达 $772\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、微孔总表面积为 $619.9\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、微

孔占比80.36%,表现出优秀的结构可控性。陈鸣鸣等<sup>[25]</sup>对比了0.5和3 L反应器中生产的沥青球并发现,体系放大以后沥青球的球形度相差不大,并且装置放大后显著提高了沥青成球率,该研究说明了沥青质基球形活性炭具有放大潜力。

Hegazy等<sup>[26]</sup>研究发现:沥青质基活性炭除了用作吸附剂外,还可以用作超级电容器,经过碳化和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 高温活化后的比表面积为 $425.7\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、总孔体积为 $0.5\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、比电容为 $387.38\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ;在活性炭中掺入磷酸氢二铵后,最终产品的比表面积为 $18.468\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、总孔体积为 $0.023\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 、比电容可达 $615.02\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ,并且该电容在1 000次循环伏安法后没有显著的变化。黄运春<sup>[27]</sup>提出将 $CaCO_3$ 颗粒分布在沥青质中,通过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 碳化和高温酸洗去除 $CaCO_3$ 颗粒,制备出分级多孔活性炭,其微孔主要来源于 $CaCO_3$ 分解产生的 $CO_2$ ,并且可以提供更多的储锂位点,而介孔和大孔来源于 $CaCO_3$ 模板,可以为锂离子提供扩散通道和缓冲仓库,在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环1 000次后容量维持在 $410\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,展现了优良的储锂性能。

研究中使用的活化剂及活化条件对活性炭结构参数有一定的影响(见表1)。对于不同来源的沥青质,使用NaOH或KOH均可使其活化并产生孔结构,具有吸附能力。虽然沥青质的来源不同,但通过对比不同的研究发现温度的升高有利于活性表面积的增加,然而到达临界温度后继续升高温度反而会使活性表面积下降,这是由于温度较低时反应活性增加而使微孔数量增加,但过高的温度会导致微孔合并为大孔而导致活性表面积减小<sup>[28]</sup>。同理,KOH的用量增加时会提升活性炭的活性表面积,但超过临界用量后继续增加KOH用量会导致活性炭的活性表面积下降。

不同来源的沥青质的芳环数量和支链长度、数量及杂原子不同,导致在碳化和活化过程中产生不同的结果。在不考虑多环芳烃结构差异的情况下,准确控制活性炭的孔隙结构具有挑战性<sup>[19,21,28]</sup>。文献<sup>[29]</sup>指出将沥青组分切割成不同的馏分,并分别制备成活性炭,轻组分(较少的芳环和丰富的支链)的活性炭在KOH活化下表现出较强的活性,并且在一定程度上确立了多环芳烃分子结构对活性炭孔隙结构的经验规律。然而,目前仍缺乏对芳香族环和支链对孔隙结构影响的详细探讨,使得研究难以从定性转向定量。

表1 沥青质基活性炭的结构参数  
Table 1 Parameters of asphaltene-derived activated carbons.

沥青质来源	活化剂及用量 (沥青质比)	活化及碳化条件	收率 $w/\%$	活性表面积/ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	吸附能力/ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	参考文献
Khafji减压渣油	NaOH(0.5—2)	550 °C×1 h	37—60	—	碘(56—1 410)、 甲基蓝(0—395)	[22]
Iraq西部	KOH(0.5)	600 °C×3 h	92	970	甲基蓝(218.15)	[20]
燃煤	KOH(2—4)	780 °C×1 h	47.8—54.8	670—1 520	甲基蓝(1 920—2 304)、 酸性蓝 74(266—601)、 对氯苯酚(302—725)	[23]
Abu Dhabi油田	KOH(3)	预氧化 110 °C×12 h后 600 °C×1.5 h	—	2 358—2 894	CO <sub>2</sub> (220—333)	[6]
煤焦油	KOH(3)	预氧化 550 °C×2 h后 750 °C×1 h	—	772	N <sub>2</sub> (180—360)	[24]
埃及东部沙漠	KOH(4)	900 °C×2h	—	119.789	—	[26]
石油沥青	CaCO <sub>3</sub> (3.5)	预氧化 350 °C×1 h后 800 °C×2 h	12.8—19.3	159—501	—	[27]

## 1.2 沥青质基碳纤维

碳纤维又称石墨纤维,是一种具有高机械强度和 高杨氏模量的非常坚固又非常轻便的材料。除此之外,碳纤维耐高温、耐化学性强,具有较低的热膨胀率。因此,碳纤维在汽车、建筑、军工和航空航天等领域中非常受欢迎<sup>[30-32]</sup>。

商用碳纤维主要由聚丙烯腈制备,加工流程包括预氧化、碳化等过程<sup>[33]</sup>。预氧化时化学反应较为复杂,包含环化降解、脱氢、氧化等反应。预氧化处理后的产物具有更高的机械强度,后续的碳化过程更易进行<sup>[34]</sup>。碳化是在高温下处理材料,使其发生热解和缩合,以及脱除挥发性组分而得到碳材料的过程<sup>[21]</sup>。相比于传统制备方法,沥青质本身含有氧原子且芳香族环结构与石墨结构相似,因此沥青质基碳纤维生产时预氧化和碳化步骤较为简单。此外,沥青质中丰富的杂原子(如氧、氮、硫等)可以增强碳纤维的力学性能。

目前,生产沥青质基碳纤维的技术还处于研究的早期阶段。Natarajan等<sup>[8]</sup>以真空精馏沥青质为原料,利用静电纺丝技术制备沥青质纤维(见图1),将溶解在甲苯中的沥青质溶液加入注射器中,通过注射器滴出溶液垂滴,液滴会在静电场电势的作用下变成纤维状,制得的碳纤维平均直径约为16  $\mu\text{m}$ 。另外,当在作为原料的沥青质溶液中添加2%(质量分数)过氧化氢后,会获得中空的碳纤维丝,这是由于沥青质在电场条件下在水和甲苯的界面上富集形成射流上的表皮,甲苯挥发后形成中空纤维。该技

术进一步制出碳纤维,不仅极大的降低了原料和工艺成本,还为制备不同形貌的碳纤维提供了思路。

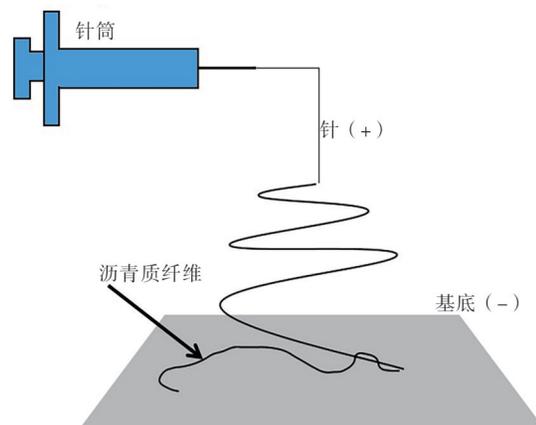


图1 静电纺丝制备沥青质纤维示意图<sup>[8]</sup>

Figure 1 Schematic diagram of synthesis of asphaltene fiber by electrospinning<sup>[8]</sup>

除了静电纺丝之外,近年来对熔融纺丝技术进行了大量研究,并成为现在较为普遍的制备沥青质基碳纤维的方法。熔融纺丝技术将沥青质升温软化后通过单孔喷丝板挤出形成纤维,即绿色纤维。绿色纤维经过后续处理可以转化为碳纤维,此过程包括挤出、稳定化、碳化。Qin等<sup>[35]</sup>将熔融纺丝方法得到的绿色纤维在空气中250 °C下稳定化2 h,然后在氩气中1 000 °C下碳化15 min,获得的碳纤维直径约为12  $\mu\text{m}$ ,抗拉强度可达0.92 GPa。Saad等<sup>[3]</sup>分别在260和350 °C下稳定化绿色纤维4和2 h后,采用两步碳化法,先在500 °C下碳化30 min,再在800 °C下碳化30 min,最终得到的碳纤维抗拉强度为0.4

GPa。碳纤维的抗拉强度主要取决于碳化温度,其随温度的降低而降低,因为挥发性物质周期性释放使碳化温度越来越低,释放周期越长纤维的结构越不稳定,造成抗拉强度也就越低<sup>[36]</sup>。

沥青质作为生产碳纤维的原料具有廉价易得的优势,但制作碳纤维对沥青质的性质具有一定的要求,即应具有高软化点和良好的流变性,其中高软化点保证了绿色纤维在稳定化过程中可以使用较高的温度,而流变性保证了沥青质的可纺性。另外,沥青质分子量分布不能过宽,分子量越宽则熔融纺丝得到的绿色纤维的纺丝性能越差,最终得到的碳纤维产品也就越差<sup>[35]</sup>。

相比于制备活性炭,利用沥青质制备碳纤维的研究还比较少,通常需要更复杂的工艺流程和更苛刻的工艺条件,并且同样存在原料多环芳烃结构对产品性能产生影响的问题。对原料进行分馏后制备碳纤维显得更加必要,否则不但可能降低产品的性能,而且可能导致产品缺陷过多而不成纤维状。

### 1.3 沥青质基石墨烯

石墨烯是由碳原子构成的单层二维晶体结构,具有出色的导电性、导热性和机械性能,在新能源电池、柔性显示屏、复合材料等领域中展现了良好的应用潜力。相比于传统的石墨氧化还原法,沥青质制

备石墨烯具有原料来源广泛、工艺相对简单、生产周期较短的优势<sup>[36]</sup>。

沥青质分子结构含有芳香族环<sup>[37]</sup>,可以看作是“石墨烯碎片”。沥青质碳化后部分官能团会丢失,而部分官能团会转化为芳香环,将“石墨烯碎片”规律的连接起来可生成石墨烯<sup>[9]</sup>。然而,由于沥青质的组成和结构都很复杂,想要规则地排列沥青质分子中的多环芳烃并不容易。为了解决沥青质排列的问题,Xu等<sup>[9]</sup>以具有多层结构的膨胀蛭石为模板,将沥青质分子先吸附到蛭石的表面和空隙中,实现了沥青质分子的规则排列,然后在700℃高温下碳化,并用HCl和HF活化,可以得到纯度为97.9%的8—10层左右、厚度为4nm的石墨烯薄片,该石墨烯产品具有先进的电极性能,在电流密度50mA·g<sup>-1</sup>下的平均容量为699.4mAh·g<sup>-1</sup>,大于传统氧化还原石墨烯的容量468.4mAh·g<sup>-1</sup>(见图2)。Zhang等<sup>[38]</sup>研究发现,CuO纳米颗粒对沥青质具有催化作用,在450℃下即可将沥青质转化为石墨烯,而石墨烯成核是一个耗时过程,首先沥青质解离产生的芳香环在CuO表面自由扩散,CuO为石墨烯生长提供了成核起点,然后碳原子和芳香环可以移动到该成核点,最后在CuO表面上生长石墨烯层,此研究为相对低温下合成沥青质基石墨烯提供了思路。

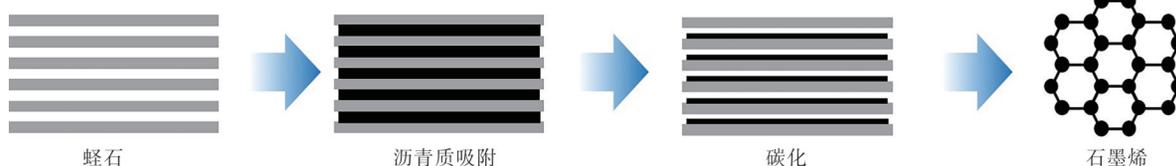


图2 蛭石吸附沥青质制作石墨烯的过程示意图<sup>[9]</sup>

Figure 2 Schematic diagram of synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers<sup>[9]</sup>

石墨烯可应用于复合材料。Zhao等<sup>[39]</sup>以聚氨酯海绵为模板,采用浸涂海绵碳化工艺,快速廉价地制备了高质量的石墨烯-聚氨酯海绵,首先将聚氨酯海绵多次浸入沥青质氯仿分散液中,使其达到饱和后在800℃下加热2h,所形成的石墨烯均匀地附着在聚氨酯海绵骨架上,其展现出超强的表面疏水性和亲油性,可以高效地去除水面的有机溶剂。

利用浓硝酸和浓硫酸在100℃下处理沥青质4h,可以得到粒径为1.3—3.7nm的石墨烯量子点<sup>[18]</sup>,这是因为混合酸作为氧化剂分解了沥青质中的多聚体,以及去除了多元芳环核心周围的分支结构,该石墨烯量子点易溶于水,在320—520nm波长的激发光下均能发射出绿色荧光,同时该石墨烯量子点对癌症细胞染色良好,可以应用于细胞成像的

荧光探针。

目前,沥青质制备石墨烯的研究还处于起步阶段,已经有一些合理的技术路线将沥青质转化为具有明显褶皱结构和二维形貌特征的石墨烯片层,但该技术仍处于实验室阶段。如何精确控制反应条件,以及有效地对石墨烯洗涤分散、避免石墨烯片层的聚集、获得单层或少层的产品,还需要进行更加深入地研究。

### 1.4 沥青质基碳纳米管

碳纳米管是一种特殊的一维材料,其具有独特的结构和显著的物理化学性能(如高杨氏模量),可以改善复合材料的力学性能<sup>[40-41]</sup>。碳纳米管在具有优良的导电性和导热性的同时又具有良好的化学稳

定性<sup>[42-43]</sup>,因此碳纳米管自发现起就在基础研究和商业应用领域中受到人们的广泛关注。

Li等<sup>[44]</sup>研究发现,在使用Fe、Co、Ni、Au、Pt等作为催化剂的条件下,利用含有沥青质的重油油渣可合成碳纳米管。Kidena等<sup>[12]</sup>研究发现,使用二茂铁作为催化剂,在1100℃下可将部分沥青质转化为直径30—60 nm的多层碳纳米管,由于体系中还会存在无定形碳杂质,当温度降低至700—800℃时则不会有碳纳米管生成。Kueh等<sup>[6]</sup>利用阳极氧化铝纳米空间作为模板,调控碳化过程的生长空间,可以更好地控制碳纳米管的结构参数(如直径、长度等),该方法不需要催化剂参与。因为沥青质分子本身含有金属原子(如Fe、Ni、Cu等),他们的存在对碳纳米管的生长提供了催化作用,沥青质分子既提供了碳源又提供了催化剂,利用氧化铝为模板合成的碳纳米管的拉曼光谱的D峰与G峰强度约为0.7,与传统碳源合成多壁碳纳米管的数值相似,表明碳纳米管石墨质量较高、缺陷较少<sup>[45-46]</sup>。值得注意的是,杂原子对碳纳米管的催化作用存在争议。Kidena等<sup>[12]</sup>认为,杂原子的存在限制了二茂铁的催化能力,导致在700—800℃下无碳纳米管生成;Kueh等<sup>[6]</sup>认为,杂原子促进了碳纳米管的生成。杂原子具体的催化路径还不清楚,未来需要更多关于杂原子催化机理的研究。

催化剂在沥青质制备碳纳米管的过程中起到关键作用,但由于杂原子的存在,目前对碳纳米管生长的催化机理未有定论。如何寻找合适的催化剂并对其进行优化,以提高碳纳米管的质量,还需要进行深入地研究。

## 2 沥青质基新型碳材料存在的挑战

沥青质在制备新型碳材料的最佳操作条件及产品质量可能会随原料来源的改变而改变,因此在生产时需要实时根据原料组成对操作条件进行调整,必要时需要对沥青质进行分馏,根据需求选择最佳组分作为原料。另外,杂原子对新型碳材料制备过程中起到的具体作用存在争议<sup>[16]</sup>,在某些情况下杂原子对反应的进行或产品的性能具有积极作用,例如增强活性炭的吸附能力<sup>[21]</sup>,但过多的杂原子会使碳纤维的结构存在缺陷,进而导致性能下降<sup>[3]</sup>,无法保证产品质量。

在沥青质制备新型碳材料过程中,一系列的化学和热处理过程都需要精确控制反应条件,并且需要强碱或强酸,否则产物难以达到所需的性能。部分工艺中需要额外的材料,如石墨烯生产工艺流程中需要用到模板、碳纳米管生产过程中需要催化

参与。复杂的工艺流程、较高的装置要求和额外的物料,导致了生产成本的增加。另外,机理研究的缺乏导致了目前还不能精确地控制产品性能,这些因素制约了实验室规模向工业规模的迈进。

## 3 结语

迄今为止,研究人员已经成功地开发了性能相当于或优于传统制备技术的多种沥青质基新型碳材料,如活性炭、碳纤维、石墨烯、碳纳米管等。但是,这些研究目前大多还处于实验室阶段,尚未达到商业化规模。通过改善工艺条件(如温度、活化剂种类和用量、催化剂等)可以调控新型碳材料的性能,但不同来源的沥青质具有不同的性质(如多环芳烃结构、杂原子含量),这些差异往往也会对产品的结构和性能产生影响。因此,需要根据原料对生产工艺进行调整,必要时对沥青质进行分馏,使用较纯净的组分作为原料。另外,目前对于活化、碳化过程、碳材料的生长及催化等机理方面的研究还很缺乏,大部分研究停留在定性的阶段,因此基于机理的定量研究应是未来的发展方向。

沥青质基碳材料距离大规模应用尚有许多工作要做,但随着纳米科技和工程的发展,纳米碳材料的需求会进一步提高。同时,原油重质化导致的沥青质产量升高也会对沥青质高价值利用产生更多要求。在这两点因素的共同作用下,以沥青质为前驱体生产的高附加值新型碳材料将有望实现工业化的大规模利用,将沥青质变废为宝,提升石油化工的经济效益。

## 参考文献:

- [1] 毕权. 沥青质对蜡结晶和原油胶凝行为影响的研究[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 1773-1776.
- [2] HALWACHI H K A, YAKOVLEV D S, BOEK E S, et al. Systematic optimization of asphaltene molecular structure and molecular weight using the quantitative molecular representation approach[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(10): 6177-6185.
- [3] SAAD S, ZERAATI A S, ROY S, M, et al. Transformation of petroleum asphaltene to carbon fibers[J]. Carbon, 2022, 190: 92-103.
- [4] 李健, 卢青兵, 程志强. 天然岩沥青在沥青混合料中的应用研究进展[J]. 市政技术, 2022, 40(10): 33-39.
- [5] SWAMINATHAN J, ENAYAT S, MEIYAZHAGAN A. et al. Asphaltene-derived metal-free carbons for electrocatalytic hydrocarbon evolution[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11: 27697-27705.

- [6] KUEH B, KAPSI M, VEZIRI C M, et al. Asphaltene-derived activated carbon and carbon nanotube membranes for CO<sub>2</sub> separation [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32 (11): 11718-11730.
- [7] 赵世怀, 杨紫博, 赵晓明, 等. 活性炭纤维在防护领域的应用进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(2): 15-17.
- [8] NATARAJAN A, MAHAVAD S C, NATARAJAN T S, et al. Preparation of solid and hollow asphaltene fibers by single step electrospinning [J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2011, 6(2): 1-6.
- [9] XU Chenggen, NING Guoqing, ZHU Xiao, et al. Synthesis of graphene from asphaltene molecules adsorbed on vermiculite layers [J]. *Carbon*, 2013, 62: 213-221.
- [10] 郭婵. 垂直碳纳米管的制备方法及其应用进展[J]. *材料研究与应用*, 2020, 14(2): 151-154.
- [11] 陈列春, 张海燕, 贺春华, 等. 碳纳米管超级电容器的研究进展[J]. *材料研究与应用*, 2008(3): 169-172.
- [12] KIDENA K, KAMIYAMA Y, NOMURA M. A possibility of the production of carbon nanotubes from heavy hydrocarbons [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(4): 449-454.
- [13] 王英, 孙文, 唐仁衡, 等. 锂离子电池硅碳复合负极材料的研究[J]. *材料研究与应用*, 2018, 12(3): 161-166.
- [14] 李锐, 丁宗禹, 祖德光. 乙烯装置渣油综合利用技术 [J]. *炼油设计*, 1998(4): 16-21.
- [15] ERDEM H B, ÇETINKAYA S. Facile insitu preparation of silver nanoparticles supported on petroleum asphaltene-derived porous carbon for efficient reduction of nitrophenols [J]. *Heliyon*, 2022, 8 (9): e10659.
- [16] QIN Fangfang, TIAN Xiaodong, GUO Zhongya, et al. Asphaltene-based porous carbon nanosheet as electrode for supercapacitor [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6 (11): 15708-15719.
- [17] ESHRAGHIAN A, YU Linlong, ACHARI G, et al. Development of an effective asphaltene-derived adsorbent for wastewater treatment: Characterization and methyl orange removal study [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109221.
- [18] ZHAO Pinhui, YANG Menglong, FAN Weiyu, et al. Facile one-pot conversion of petroleum asphaltene to high quality green fluorescent graphene quantum dots and their application in cell imaging [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2016, 33 (9): 635-644.
- [19] 丁赛赛, 刘高旗, 许红亮, 等. KOH活化法制备煤基活性炭及其吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(4): 157-160.
- [20] RABEEA M, ZAIDAN T, AYFAN A, et al. High porosity activated carbon synthesis using asphaltene particles [J]. *Carbon letters*, 2020, 30(2): 199-205.
- [21] 孔顺利. 非常规石油沥青质制备碳基吸附材料及其应用研究[D]. 天津: 天津大学, 2022.
- [22] YAMAGUCHI T. Preparation of activated carbon and light oil from petroleum asphaltenes. An attempt for the utilization of heavy oils [J]. *Fuel*, 1980, 59: 444-445.
- [23] WU F C, WU P H, TSENG R L, et al. Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption [J]. *Journal of Environmental Management*, 2010, 91: 1097-1102.
- [24] 莫宝庆, 沈连仲, 田昊, 等. 沥青基球形活性炭的制备与研究 [J]. *辽宁科技大学学报*, 2019, 42(4): 282-286.
- [25] 陈明鸣, 王成扬, 郑嘉明, 等. 沥青基球形活性炭的制备研究 [J]. *炭素技术*, 2010, 29(1): 24-27.
- [26] HEGAZY M A, MOHAMMEDY M M, DHMEES A S. Phosphorous and sulfur doped asphaltene derived activated carbon for supercapacitor application [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103331.
- [27] 黄运春. 沥青基碳材料的制备及其在锂离子混合电容器中的应用[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2021.
- [28] 王新征, 李梦青, 居荫轩, 等. 制备方法对活性炭孔结构的影响 [J]. *炭素技术*, 2002(6): 25-30.
- [29] YANG T, SONG Y, TIAN X, et al. Insight into pore structures evolution and applications in lithium-sulfur battery of pitch fractions-based activated carbons [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 875: 160067.
- [30] 邱廷田, 郭家铭, 刘浏, 等. 碳纤维表面多尺度界面构建及其复合材料力学性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50(6): 122-125.
- [31] 邱雪琼, 陈琳. 碳纤维增强复合材料层压板的热膨胀系数测量及理论计算方法 [J]. *复合材料科学与工程*, 2021, 330(7): 28-32.
- [32] 楚电明, 董乾鹏, 白文娟, 等. 碳纤维/碳纳米管界面增强技术研究进展 [J]. *化工新型材料*, 2023, 51(1): 1-7.
- [33] 胡世棋, 张天昊, 刘其霞, 等. 聚丙烯腈基碳纤维制备及应用研究进展 [J]. *纺织科学与工程学报*, 2022, 39(4): 92-98.
- [34] 刘洋. 重质沥青基活性炭的制备研究[D]. 太原: 太原科技大学, 2022.
- [35] QIN Fangfang, JIANG Wei, NI Guosong, et al. From coal-heavy oil co-refining residue to asphaltene-based functional carbon materials [J]. *ACS Sustainable*

- Chemistry & Engineering, 2019, 7(4): 4523-4531.
- [36] SAADI M A S R, ADVINCULA P A, THAKUR M S H, et al. Sustainable valorization of asphaltenes via flash joule heating [J]. *Science Advances*, 2022, 8(46): eadd3555.
- [37] MURGICH J, ARAY J M Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins [J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(1): 68-76.
- [38] ZHANG Bingjun, JIANG Lin, RANE K, et al. Low-temperature graphene growth and shrinkage dynamics from petroleum asphaltene on CuO nanoparticle [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(32): 12001-12010.
- [39] ZHAO Pinhui, WANG Lizhi, REN Ruiibo, et al. Facile fabrication of asphaltene-derived graphene-polyurethane sponges for efficient and selective oil-water separation [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39: 977-981.
- [40] 代少伟, 周玉敬, 李伟东, 等. 氧化石墨烯-碳纳米管复合膜层间增韧碳纤维/环氧树脂复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2023, 40(7): 1-10.
- [41] 李浪, 李新冬, 欧阳果仔, 等. 碳纳米管改性复合膜的研究及水处理应用进展 [J]. *化工新型材料*, 2022, 50(7): 21-26.
- [42] 周镛卿, 刘旭锋, 廖宋娣, 等. 单壁碳纳米管导电添加剂对锂离子电池正极材料电化学性能的影响 [J]. *厦门大学学报(自然科学版)*, 2023, 62(1): 53-60.
- [43] 蔡瑜, 秦盟盟, 封伟. 具有交联网络的碳纳米管阵列导热材料 [J]. *功能高分子学报*, 2022, 35(6): 524-531.
- [44] LI Yongfeng, WANG Huafeng, WANG Gang, et al. Synthesis of single-walled carbon nanotubes from heavy oil residue [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 211-212: 255-259.
- [45] 陈师, 史燕妮, 夏少旭, 等. 多壁碳纳米管的拉曼光谱研究 [J]. *高科技纤维与应用*, 2014, 39(6): 40-44.
- [46] OUYANG Y, CONG L M, CHEN L, et al. Raman study on single-walled carbon nanotubes and multi-walled carbon nanotubes with different laser excitation energies [J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2008, 40(7): 2386-2389.

## Review of Asphaltene-Derived Value Added Novel Carbon Materials

BAI Tianzi

(SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013, China)

**Abstract:** Asphaltene, the heaviest component of crude oil, is a low-cost (about \$0.05/b) refining byproduct with an annual production of about one million tons. Asphaltene is characterized by high molecular weight, high carbon content, and high aromaticity. Moreover, asphaltene is a potential candidate for the production of new carbon materials such as carbon fiber, activated carbon, graphene, and carbon nanotubes, as well as being very easy to cross-link and polymerize. However, asphaltene currently has little real market value. Apart from being used partly as a paving material, asphaltene is often disposed of as waste as a by-product of oil refining. This not only caused a huge waste of resources but also caused serious harmful effects on the environment. In the context of circular economy and carbon neutrality, how to find innovative applications for asphaltene materials and turning waste into treasure has become a key issue. To achieve this goal, this article reviews the current research status of asphaltene-derived new carbon materials and discusses the advantages and challenges of asphaltene as raw materials for the production of new carbon materials. Finally, the future research direction of large-scale production of asphaltene-based carbon materials is proposed. This work provides insights into the high-value utilization of asphaltene, which will help bring this valuable waste to new markets.

**Keywords:** asphaltene; carbon fiber; activated carbon; graphene; carbon nanotubes; waste utilization; derived novel carbon materials; research progress

(学术编辑:黎小辉)