

## РАСЧЕТ КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА И КОНДЕНСАЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ ГУДРОНОВ

© 2022 г. А. В. Гончаров<sup>1,\*</sup>, Е. Б. Кривцов<sup>1,\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

\*e-mail: mad111-2011@mail.ru

\*\*e-mail: john@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 10.01.2022 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

В работе представлены результаты сравнительного анализа продуктов крекинга трех образцов высокосернистых гудронов при температуре 500°C и различной продолжительности процесса. С использованием кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов. Установлено, что скорость конденсации асфальтенов в кокс зависит не только от их исходной концентрации, но и от структурных особенностей организации молекул. Показано, что крекинг насыщенных фрагментов структурных блоков молекул асфальтенов, содержащих крупные алифатические заместители, приводит к накоплению вторичных асфальтенов с высокой степенью ароматичности, имеющих более высокие скорости реакций конденсации в кокс.

Ключевые слова: *крекинг, гудрон, асфальтены, кокс, структурно-групповые параметры, константа скорости*

DOI: 10.31857/S002311772202013X

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время нефтяное сырье занимает значительную часть в мировом топливно-экономическом комплексе. Однако снижение запасов “легких” нефтей обуславливает необходимость вовлечения в переработку тяжелого углеводородного сырья (высоковязкие нефти, гудроны, битумы) [1]. Гудрон представляет собой тяжелую фракцию, которую получают после вакуумной перегонки сырой нефти при температуре 400–420°C. На долю гудронов приходится до 40–50% от общего объема переработки сырой нефти, прогнозируется, что это значение будет увеличиваться [2]. Для переработки тяжелого углеводородного сырья применяют термический и каталитический крекинг, гидрокрекинг, замедленное коксование и другие процессы. Несмотря на значительное число промышленно реализованных методов переработки гудронов, данные процессы не позволяют в достаточной мере достигнуть желаемой глубины конверсии и имеют ряд проблем, основной из которых является высокое содержание в них высокомолекулярных компонентов — асфальтенов. В нефтях и остаточных нефтяных фракциях асфальтены присутствуют в твердом агрегатном состоянии и являются дисперсной фа-

зой, процессу седиментации которой мешают сольватные оболочки из смол и полярных гетероатомных соединений, присутствующих в сырье. Кроме того, с повышением вязкости добываемой нефти содержание асфальтенов в ней увеличивается. Асфальтены — причина образования большого количества твердого коксоподобного продукта, дезактивации применяемых в процессах переработки катализаторов, а также снижения выхода дистиллятных фракций [3]. В процессе термообработки гудронов асфальтены способны подвергаться как деструкции с образованием низкомолекулярных компонентов, так и конденсации в твердые продукты уплотнения (кокс). Кроме того, в составе асфальтенов концентрируются основная часть гетероатомов и металлов, которые ведут к повышению стоимости переработки и, как правило, являются причиной отравления и дезактивации дорогостоящих каталитических систем [4]. Решить данную проблему позволит изучение химической природы и свойств асфальтенов, знание которых необходимо для прогнозирования их поведения в промышленных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков. Множество исследований посвящено изучению состава, свойств, структуры молекул асфаль-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики гудронов

Показатель	ОГ	НГ	ЗГ
Элементный состав, мас. %			
Углерод	85.49	82.28	81.56
Водород	10.99	10.73	9.58
Сера	1.80	3.04	6.43
Азот	0.56	0.19	0.84
Кислород	1.16	3.76	1.59
Н/С	1.54	1.56	1.41
Фракционный состав, мас. %			
T <sub>н.к.</sub>	500.0	343.0	474.0
200–360	0.0	1.4	0.0
360–500	0.0	77.9	0.0
>500	100.0	20.7	100.0
Вещественный состав, мас. %			
Масла	65.8	60.7	41.7
Смолы	33.1	33.6	37.8
Асфальтены	1.1	5.7	20.5
Молекулярная масса, а.е.м.			
Смолы	639	600	655
Асфальтены	2142	718	1552
Коксуемость	14.02	13.59	24.15
T <sub>пл.</sub>	68.3	58.9	107.2

тенов. Однако из-за сложности их строения и способности к формированию крупных агломератов трудно оценить точную молекулярную массу и структуру асфальтенов [5, 6]. В связи с этим проблема установления достоверных, экспериментально подтвержденных путей трансформации молекул асфальтенов в термических процессах до сих пор до конца не решена. Важным аспектом для понимания термической стабильности асфальтенов является расчет кинетических закономерностей их превращений в таких процессах, как крекинг, висбрекинг, замедленное коксование.

Цель данной работы – установить концентрационные и кинетические закономерности превращений, а также характерные особенности структуры асфальтенов высокосернистых гудронов, влияющие на скорость термических преобразований в процессе крекинга.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были гудрон Омского НПЗ, Новокуйбышевского НПЗ, а также гудрон, выделенный из нефти Зюзеевского месторождения (ОГ, НГ, ЗГ). Гудроны различаются со-

держанием серы. ОГ – сернистый гудрон (содержание серы – 1.80 мас. %), а гудроны НГ и ЗГ – высокосернистые (3.04 и 6.43 мас. % соответственно). Кроме того, вакуумные остатки различаются содержанием асфальтенов от 1.1 до 20.5 мас. %, что обусловлено различной природой и химическим составом товарных нефтей, перерабатываемых на НПЗ. Различная коксуемость по Конрадсону связана с исходным содержанием асфальтенов в гудроне (чем больше содержание асфальтенов, тем больше образуется углеродистого остатка). При нормальных и стандартных условиях исследуемые гудроны – твердые вещества. Низкое атомное отношение Н/С свидетельствует о высокой доле ароматических структур в составе молекул основных компонентов (масла, смолы и асфальтены) гудронов. Основные физико-химические характеристики гудронов представлены в табл. 1.

*Термический крекинг гудрона* проводили в реакторах-автоклавах с рабочим объемом 12 см<sup>3</sup> (масса навески гудронов составляла 7 г, температура крекинга 500°С, продолжительность 15–60 мин). Перед началом термической обработки объектов исследования регистрировалась масса реактора-автоклава без образца и масса реактора с навеской гудрона, подготовленного к крекингу. После проведения термической обработки гудрона по потере массы реактора после дегазации продуктов крекинга устанавливали выход газообразных продуктов крекинга. Далее отбирали жидкие продукты крекинга, реактор промывали трихлорметаном. Полученная разность масс реактора до крекинга и после удаления газообразных и жидких продуктов крекинга являлась массой кокса.

*Определение содержания серы* в исследуемых образцах проводили с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы “Спектроскан S” согласно ГОСТ Р 51947–2002. Диапазон измерений массовой доли серы составляет от 0.0002 до 5 мас. %.

*Определение вещественного состава.* Установление компонентного состава гудронов и продуктов их крекинга проводили по стандартной методике. Сначала асфальтены в течение суток осаждали “холодным” методом Гольде. Затем содержание масел и смол в мальтенах, полученных после удаления асфальтенов, определяли адсорбционным способом. Для этого мальтены наносились на активированный силикагель АСК в аппарат Сокслета. Далее углеводородные компоненты (масла) смывали с силикагеля *n*-гексаном, а смолы – этанол-бензольной смесью в объемном соотношении 1 : 1.

*Фракционный состав* жидких продуктов крекинга гудронов определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе “Кристалл-2000М”, оснащенный пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Длина кварцевой капилляр-

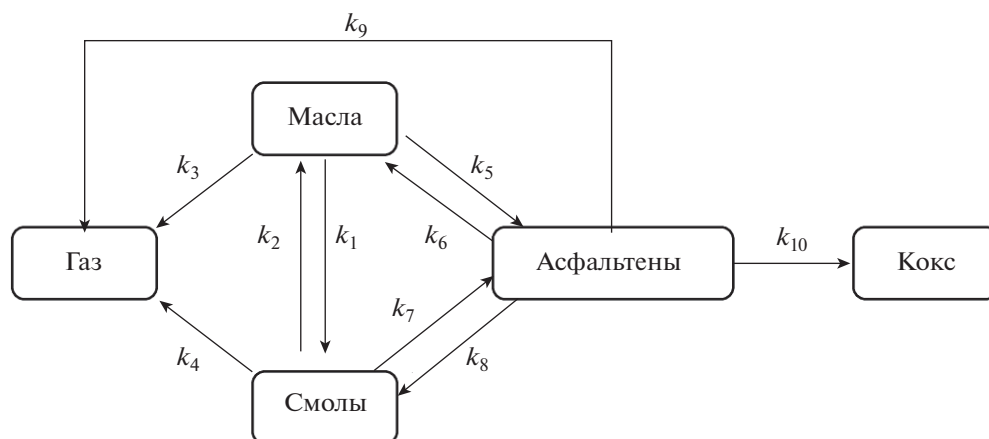


Схема 1. Формализованный механизм термических превращений компонентов гудрона.

ной колонки составляла 25 м × 0,22 мм, стационарная фаза SE-54; газ-носитель – гелий. Условия хроматографирования: линейное повышение температуры составляло от 80 до 290°C при скорости нагрева термостата 15°C/мин. Идентификацию УВ и разделение отрезков хроматограммы на бензиновую (н.к.-200) и дизельную (200–360°C) фракцию проводили по временам удерживания *n*-алканов (гексан и гексадекан), пристана и фитана.

*Структурно-групповой анализ асфальтенов* (СГА), выделенных из исходных гудронов и жидких продуктов их крекинга, проводили по методике, разработанной в Институте химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН, Томск). Методика основана на совместном использовании результатов определения элементного состава, средней молекулярной массы и спектров <sup>1</sup>H-ЯМР. Определение элементного состава проводили с помощью C-, H-, N-, S- и O-анализатора *Vario EL Cube* (Германия). Измерение молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов проводили методом криоскопии в нафталине на приборе “Крион”, разработанном в ИХН СО РАН. Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР регистрировали на фурье-спектрометре *AVANCE III HD* (400 МГц) фирмы *Bruker* (Германия). В качестве растворителя применялся дейтерохлороформ, внутренним стандартом являлся гексаметилдисулфоксид, при концентрации исследуемых веществ 1%.

Расчет констант скоростей реакций крекинга компонентов гудронов проведен согласно методике, представленной в работе [7]. В исследовании был предложен формализованный механизм взаимных превращений основных компонентов углеводородного сырья в процессе термической обработки (схема 1). При разработке схемы предполагалось, что при термическом крекинге тяжелого углеводородного сырья протекают парал-

лельно идущие, обратимые радикально-цепные реакции распада и конденсации его компонентов. В дополнение к опубликованным схемам превращения тяжелого нефтяного сырья [8], в которых основными направлениями являются превращения высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), в схеме 1 учитываются все возможные реакции как исходных компонентов, так и продуктов их деструкции.

На основе предложенного формализованного механизма протекания термических превращения компонентов составлена следующая кинетическая модель:

$$\begin{aligned}
 dC_{\text{газ}}/dt &= k_3C_{\text{масла}} + k_4C_{\text{смолы}} + \\
 &\quad + k_9C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{масла}}/dt &= -k_1C_{\text{масла}} + k_2C_{\text{смолы}} - \\
 &\quad - k_3C_{\text{масла}} - k_5C_{\text{масла}} + k_6C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{смолы}}/dt &= k_1C_{\text{масла}} - k_2C_{\text{смолы}} - \\
 &\quad - k_4C_{\text{смолы}} - k_7C_{\text{смолы}} + k_8C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{асфальтены}}/dt &= k_5C_{\text{масла}} - \\
 &\quad - k_6C_{\text{асфальтены}} + k_7C_{\text{смолы}} - \\
 &\quad - k_8C_{\text{асфальтены}} - k_9C_{\text{асфальтены}} - \\
 &\quad - k_{10}C_{\text{асфальтены}}; \\
 dC_{\text{кокс}}/dt &= k_{10}C_{\text{асфальтены}}.
 \end{aligned}$$

В приведенной схеме маршруты  $k_2, k_3, k_4, k_6, k_8$  и  $k_9$  являются реакциями распада смол и асфальтенов с образованием низкомолекулярных соединений, а маршруты  $k_1, k_5, k_7, k_{10}$  – реакции конденсации.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для определения термической стабильности компонентов был проведен крекинг вакуумных

**Таблица 2.** Компонентный состав продуктов крекинга гудронов

Условие	Содержание, мас. %				
	газ	масла	смолы	асфальтены	кокс
ОГ					
Исходный	0.0	64.9	34.0	1.1	0.0
15 мин	7.9	66.9	14.9	5.3	5.0
30 мин	10.9	59.4	15.3	3.9	10.5
45 мин	11.8	59.1	15.1	2.9	11.1
60 мин	31.6	40.7	8.1	0.7	18.9
НГ					
Исходный	0.0	60.7	33.6	5.7	0.0
15 мин	18.4	58.6	16.5	6.2	0.3
30 мин	19.7	56.6	13.6	4.9	5.2
45 мин	22.5	53.7	8.6	3.5	11.7
60 мин	26.2	48.0	9.0	0.8	16.0
ЗГ					
Исходный	0.0	41.7	37.8	20.5	0.0
15 мин	10.4	53.5	9.9	8.7	17.5
30 мин	13.7	52.0	8.3	1.5	24.5
45 мин	14.7	50.2	9.1	0.7	25.3
60 мин	20.7	34.0	6.8	0.6	37.9

остатков ОГ, НГ и ЗГ при температуре 500°C и продолжительности от 15 до 60 мин (табл. 2). Исходные гудроны содержат в своем составе значительные количества смолисто-асфальтеновых компонентов. В процессе термической обработки наблюдается преимущественно деструкция смол с увеличением выходов газообразных и твердых продуктов. При крекинге гудрона Омского НПЗ на начальном этапе процесса (15 мин) преобладают реакции конденсации смол в асфальтены, которые являются прекурсорами образования твердых продуктов крекинга (кокса), а также реакции деструкции с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Образование кокса обусловлено, вероятно, тем, что новообразованные асфальтены ОГ проявляют склонность к реакциям уплотнения в твердые продукты. Увеличение продолжительности крекинга (30–60 мин) способствует интенсификации реакций конденсации новообразованных асфальтенов с образованием твердого продукта крекинга. Кроме того, начинают крекироваться компоненты масел, что приводит к увеличению выхода газообразных продуктов крекинга.

При термической обработке гудрона Новокуйбышевского НПЗ (15 мин) содержание асфальтенов в жидких продуктах крекинга увеличивается, что объясняется преобладанием реакций новооб-

разования асфальтенов из смол, над скоростью их конденсации в твердые продукты крекинга. Увеличение продолжительности крекинга (30–60 мин) способствует протеканию реакций конденсации по маршруту: масла → смолы → асфальтены → кокс, что, в свою очередь, приводит к снижению содержания высокомолекулярных компонентов в составе жидких продуктов крекинга: смол – на 76, асфальтенов – на 86 отн. % (по сравнению с исходным гудроном) [9].

В составе исходного гудрона, выделенного из нефти Зюзеевского месторождения, содержится наибольшее количество асфальтенов (20.5 мас. %), что существенно упрощает протекание реакций уплотнения с образованием твердого продукта по сравнению с процессом крекинга ОГ и НГ. При крекинге гудрона продолжительностью 15 мин, наблюдается увеличение содержания масел в составе жидких продуктов вследствие деструкции смол с образованием низкомолекулярных компонентов, которые попадают в состав масел. Увеличение продолжительности крекинга приводит к конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга, а также ускорению реакций крекинга масел и смол, что способствует снижению их содержания в жидких продуктах. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит к образованию значительного количества побочных продуктов крекинга (газ, кокс), что связано с реакциями деструкции компонентов смол и уплотнения асфальтенов с образованием твердых продуктов крекинга. Содержание высокомолекулярных компонентов снижается: смол на 82 отн. %, а асфальтенов на 98 отн. % (по сравнению с исходным гудроном) [10].

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга (табл. 3) показал, что при крекинге гудронов продолжительностью 15 мин наблюдается образование компонентов дистиллятных фракций: бензиновой, дизельной. Это, вероятно, обусловлено крекингом смол с образованием низкомолекулярных продуктов, которые попадают в состав масел. При увеличении продолжительности процесса до 30–45 мин снижается содержание смол и, как следствие, скорость образования компонентов фракции 200–360°C становится меньше скорости их крекинга, что способствует увеличению содержания фракции н.к.–200°C в жидких продуктах крекинга. Дальнейшее увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит к крекингу компонентов масел до газообразных продуктов, вследствие чего содержание фракции н.к.–200°C снижается. Максимальное суммарное содержание дистиллятных фракций при крекинге гудронов составило: для ЗГ – 45.1% (при продолжительности крекинга 15 мин), НГ – 51.3% (при продолжительности крекинга 30 мин), а для ОГ – 56.4 мас. % (при продолжительности крекинга 45 мин).

**Таблица 3.** Фракционный состав и содержание серы в продуктах крекинга гудронов

Условие	Содержание, мас. %					
	жидкие продукты	н.к. –200°C	200–360°C	S <sub>общ</sub>		
				жидкие продукты	асфальтены	кокс
ОГ						
Исходный	100.0	0.0	0.0	1.80	0.02	Отсутствует
15 мин	87.1	13.6	39.1	1.18	0.12	0.31
30 мин	78.6	21.3	32.8	1.09	0.09	Не определено
45 мин	77.1	24.6	31.8	1.09	0.06	То же
60 мин	49.5	12.5	27.1	0.7	0.02	0.87
НГ						
Исходный	100.0	0.0	1.4	3.04	0.28	Отсутствует
15 мин	81.3	13.2	29.4	2.41	0.30	0.03
30 мин	75.1	27.9	23.4	2.95	0.21	Не определено
45 мин	65.8	27.2	20.3	2.48	0.13	То же
60 мин	57.8	30.6	16.9	2.84	0.03	0.12
ЗГ						
Исходный	100.0	0.0	0.0	6.43	1.2	Отсутствует
15 мин	72.1	18.8	26.3	3.74	0.41	1.69
30 мин	61.8	19.2	24.7	2.67	0.07	Не определено
45 мин	60.0	20.1	22.9	2.34	0.02	То же
60 мин	41.4	16.0	15.0	1.78	0.03	2.74

При анализе содержания S<sub>общ</sub> в составе асфальтенов и твердых продуктов крекинга (табл. 3) было установлено, что с увеличением содержания S<sub>общ</sub> в составе исходных гудронов доля серы в асфальтенах увеличивается. При крекинге гудронов Омского и Новокуйбышевского НПЗ продолжительностью 15 мин содержание серы в асфальтенах повышается, что, вероятно, объясняется конденсацией серосодержащих фрагментов смол в асфальтены, содержание последних в жидких продуктах увеличивается. Увеличение продолжительности процесса крекинга способствует снижению содержания S<sub>общ</sub> в асфальтенах за счет их конденсации в твердые продукты крекинга, доля серы в коксе увеличивается.

На основании данных компонентного состава продуктов крекинга гудронов, согласно формализованному механизму термических превращений их компонентов методом прямого поиска (табл. 4), были рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений компонентов высокосернистых гудронов.

Согласно представленным в табл. 4 данным, в процессе крекинга гудрона Омского НПЗ относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образование газообразных продуктов из масел и смол ( $k_3$  и  $k_4$ ),

конденсации масел в смолы ( $k_1$ ). При этом несмотря на низкое содержание асфальтенов в составе исходного гудрона наблюдаются высокие значения констант скоростей реакций конденсации смол в асфальтены ( $k_7$ ) и асфальтенов в кокс ( $k_{10}$ ), что объясняется высокой склонностью новообразованных асфальтенов к реакциям уплотнения в твердые продукты крекинга.

При крекинге гудрона Новокуйбышевского НПЗ наблюдаются высокие значения констант скоростей реакции образования асфальтенов из смол ( $k_7$ ) и уплотнения асфальтенов в коксодобные продукты ( $k_{10}$ ). При этом доля вклада асфальтенов в образование газообразных продуктов ( $k_9$ ) мала. Значения констант ( $k_8$ ) и ( $k_6$ ) самые

**Таблица 4.** Константы скоростей реакций термических превращений компонентов гудронов

Объект	Константы скоростей, $\times 10^{-2}$ мин <sup>-1</sup>									
	$k_1$	$k_2$	$k_3$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	$k_8$	$k_9$	$k_{10}$
ОГ	0.6	5.3	0.7	0.3	0.9	0.8	0.9	0.5	0.5	8.8
НГ	1.0	4.7	0.7	0.2	0.1	1.2	1.7	0.5	0.1	6.4
ЗГ	0.9	5.6	0.4	0.8	0.3	2.2	1.5	1.2	0.1	9.5

низкие среди всех гудронов, что можно объяснить высокой термостабильностью молекул асфальтенов.

Исходный гудрон, выделенный из нефти Зюзеевского месторождения, содержит в своем составе наибольшее количество асфальтенов (в сравнении с ОГ и НГ). При термической обработке данного объекта исследования самым большим значением обладает константа скорости реакций конденсации асфальтенов в кокс ( $k_{10}$ ), что обусловлено высоким исходным их содержанием и, как следствие, высоким выходом твердых продуктов крекинга (в сравнении с ОГ и НГ). Кроме того, значения констант скоростей реакций образования смол из асфальтенов ( $k_8$ ), деструкции асфальтенов с образованием компонентов масел ( $k_6$ ) в разы выше, чем для двух других гудронов. Вероятно, асфальтены ЗГ обладают наименьшей (относительно двух других объектов) термической стабильностью, что позволяет им активно участвовать в реакциях как конденсации, так и деструкции. Однако вклад асфальтенов (как и в случае с НГ) в образование газообразных продуктов ( $k_9$ ) незначителен.

Таким образом, наибольшими константами скорости обладают реакции конденсации по маршруту смолы→асфальтены ( $k_7$ ) и далее асфальтены в кокс ( $k_{10}$ ), это лучше всего видно на примере ЗГ, так как в составе исходного объекта исследования содержится много высокомолекулярных компонентов. Константы скоростей всех остальных процессов меняются незначительно.

Различная термическая стабильность асфальтенов является следствием различий размеров и строения их молекул. Для оценки изменений состава и строения асфальтенов в процессе термического крекинга был проведен их структурно-групповой анализ. Согласно полученным данным (табл. 5), усредненная молекула асфальтенов исходного гудрона Омского НПЗ представляет собой крупную четырехблочную молекулу, состоящую из 16 ароматических и 31 насыщенного циклов, с молекулярной массой 2142 а.е.м. При крекинге продолжительностью 15 мин молекула асфальтенов становится более компактной вследствие снижения в 2 раза числа структурных блоков, а также числа атомов углерода в алифатических фрагментах с 5.31 до 0.77. Снижается значение соотношения числа насыщенных циклов к ароматическим, что приводит к увеличению ароматичности ( $f_a$ ) молекулы. Увеличение продолжительности термообработки способствует снижению молекулярной массы асфальтенов в 4 раза, по сравнению с исходными асфальтенами, вследствие уменьшения числа блоков в молекуле до 1.84, а также числа ароматических и насыщенных циклов. При этом молекула становится более ароматичной –  $f_a$  равно 59.92.

Усредненная молекула асфальтенов гудрона Новокуйбышевского НПЗ имеет молекулярную массу 718 а.е.м., молекула состоит из двух блоков с общим числом циклов 13 (5 – ароматические, 7 – нафтеновые). При термической обработке (15 мин) число структурных блоков практически не изменяется, при этом увеличивается число циклов: ароматических до 7, насыщенных до 9, что, вероятно, связано с реакциями циклизации алифатических фрагментов и последующей ароматизацией нафтеновых колец.

Увеличение длительности термообработки приводит к снижению молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов вследствие деструкции части насыщенных циклов. Доля атомов углерода в ароматических циклах ( $f_a$ ) увеличилась практически в 1.5 раза (по сравнению с исходными асфальтенами), вследствие чего отношение Н/С снижается до 0.77. Число атомов серы в молекуле снижается до 0.79 (в среднем один атом серы на молекулу асфальтенов), вероятно, за счет конденсации серосодержащих структурных блоков асфальтенов в кокс.

Согласно данным СГА, усредненная молекула исходных асфальтенов ЗГ имеет молекулярную массу, равную 1552 а.е.м., и представлена трехблочной структурой с равным числом нафтеновых ( $K_{нас}$ ) и ароматических ( $K_a$ ) циклов. При крекинге гудрона (15 мин) наблюдается уменьшение молекулярной массы усредненной молекулы из-за снижения числа структурных блоков и количества циклов в них, а также числа атомов углерода в алифатических заместителях ( $C_n$ ) до 0.96. Вероятно, это можно объяснить как реакциями деструкции алифатических заместителей, так и ароматизацией насыщенных фрагментов с дальнейшей конденсацией в твердые продукты крекинга. Число атомов серы в усредненной молекуле снижается практически в 3 раза, вероятно, вследствие конденсации серосодержащих структурных фрагментов в кокс, что согласуется с данными о содержании  $S_{общ}$  в твердых продуктах крекинга (табл. 3). Увеличение продолжительности крекинга до 60 мин приводит к появлению ряда характерных особенностей в составе структурных блоков молекул асфальтенов (в отличие от асфальтенов продуктов крекинга ОГ и НГ). Количество ароматических циклов практически в 2 раза превышает количество нафтеновых, алкильные заместители полностью разрушаются, доля атомов углерода в ароматических структурах превышает 71%. Это можно объяснить высоким относительным содержанием атомов углерода в алифатических фрагментах исходных асфальтенов ЗГ. Вероятно, в отличие от асфальтенов ОГ и НГ наличие достаточно крупных алифатических заместителей (суммарно до 9 атомов углерода) не только облегчает отрыв структурных блоков, но и

**Таблица 5.** Структурно-групповые параметры исходных асфальтенов и выделенных из жидких продуктов крекинга гудронов

Показатель	ОГ			НГ			ЗГ		
	исходные	15 мин	60 мин	исходные	15 мин	60 мин	исходные	15 мин	60 мин
Молекулярная масса, а.е.м.									
	2142	604	514	718	761	613	1552	686	613
Число атомов в средней молекуле									
C	150.83	43.03	35.65	49.61	52.76	42.85	103.65	46.53	41.38
H	139.83	33.20	26.97	50.86	42.81	32.66	113.78	38.59	31.26
N	1.99	0.67	0.58	0.89	0.92	0.60	2.07	0.92	0.62
S	2.74	0.45	0.39	1.11	1.17	0.79	2.86	1.00	1.11
O	7.07	1.91	2.40	1.47	1.56	2.02	4.56	2.74	2.54
Число блоков в молекуле									
$m_a$	4.34	2.04	1.84	2.03	2.33	2.06	3.38	2.17	2.11
Кольцевой состав:									
$K_o$	47.45	14.20	11.83	13.38	16.68	12.80	23.90	13.75	11.33
$K_a$	16.40	5.96	5.01	5.59	7.41	6.73	11.87	6.75	7.11
$K_{нас}$	31.05	8.24	6.82	7.79	9.28	6.07	12.02	7.00	4.22
Фактор ароматичности									
$f_a$	43.24	59.31	59.92	46.48	58.30	66.25	44.11	59.33	71.20
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:									
$C_a$	65.22	25.52	21.36	23.06	30.76	28.39	45.72	27.60	29.47
$C_n$	80.31	16.74	13.73	24.66	21.10	13.49	49.37	17.97	11.41
$C_n$	5.31	0.77	0.56	1.89	0.90	0.97	8.56	0.96	0.51
$C_\alpha$	21.84	7.49	5.96	7.86	9.24	6.04	16.62	7.87	6.99
Степень замещенности ароматических ядер									
$\sigma_a$	0.52	0.42	0.39	0.48	0.44	0.31	0.56	0.42	0.35
H/C	0.93	0.78	0.76	1.03	0.82	0.77	1.11	0.84	0.76

*Примечание.* Величина  $C_a$  – углерод в ароматических циклах;  $C_n$  – углерод в нафтеновых кольцах;  $C_n$  – углерод в алифатических фрагментах;  $C_\alpha$  – число атомов углерода в  $\alpha$ -положении к ароматическому кольцу;  $K_o$  – общее количество колец;  $K_a$  – ароматических;  $K_{нас}$  – насыщенных;  $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических фрагментах.

позволяет протекать реакциям крекинга парафиновых и нафтеновых фрагментов (например, распад по  $\beta$ -связи) в самих структурных блоках асфальтенов ЗГ в процессе термкрекинга. В результате при большой продолжительности процесса в реакционной смеси накапливаются вторичные асфальтены, основу структурных блоков которых составляют сконденсированные ароматические фрагменты. Скорость реакций конденсации таких асфальтенов в кокс ( $k_{10}$ ) намного превышает скорость реакций их деструкции ( $k_8$ ).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в зависимости от исходного содержания высокомолекулярных соединений (смола и асфальтенов) значительно изменяется материальный баланс крекинга, компонентный и

фракционный состав жидких продуктов термической обработки высокосернистых гудронов. В результате расчета констант скоростей реакций термических превращений асфальтенов исследуемых гудронов показано, что наибольшие значения констант у реакций конденсации асфальтенов в кокс, причем скорость этих реакций зависит не только от исходной концентрации асфальтенов, но и от структурных особенностей организации их молекул. Анализ изменения структурно-групповых параметров асфальтенов исходных гудронов в процессе крекинга показал, что более высокими скоростями реакций конденсации в кокс обладают молекулы, содержащие крупные алифатические заместители. Вероятно, реакции крекинга алифатических фрагментов в структурных блоках таких асфальтенов приводят к накоплению вторичных асфальтенов с высокой степенью ароматичности.

точности, в результате чего скорость реакций их конденсации в кокс увеличивается.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Висалиев М.Я., Шпирт М.Я., Кадиев Х.М., Дворкин В.И., Магомадов Э.Э., Хаджиев С.Н.* // ХТТ. 2012. № 2. С. 32. [Solid Fuel Chemistry, 2012, vol. 51, no. 2, p. 100. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020127>].
2. *Kim S.H., Kim K.D., Lee Y.K.* // Journal of Catalysis. 2017. V. 347. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.11.015>
3. *Zhao Y., Xu C., Zhao S., Shi Q.* // Energy & Fuels. 2012. V. 26. P. 7251. <https://doi.org/10.1021/ef300968k>
4. *Strausz O.P., Safarik I., Lown E.M., Morales-Izquierdo A.* // Energy and Fuels. 2008. V. 22. P. 1156. <https://doi.org/10.1021/ef700320p>
5. *Boysen R.B., Schabron J.F.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 4654. <https://doi.org/10.1021/ef400952b>
6. *Flego C., Zannoni C.* // Energy Fuels. 2010. № 24. P. 6041. <https://doi.org/10.1021/ef100984y>
7. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 269 с.
8. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 2. С. 118. [Petrol. Chemistry, 2010, vol. 50, no. 2, p. 106. <https://doi.org/10.1134/S0965544110020040>].
9. *Кривоцов Е.Б., Гончаров А.В.* // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 394. [Petrol. Chemistry, 2020, vol. 60, no. 3, p. 358. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030111>. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030119>
10. *Гончаров А.В., Кривоцов Е.Б.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. Т. 29. № 6. С. 717. <https://doi.org/10.15372/KhUR2021351>