

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ НА ИХ РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ В ТЕРМОДЕСТРУКТИВНЫХ ПРОЦЕССАХ

© 2021 г. Д. С. Корнеев<sup>1,\*</sup>, Г. С. Певнева<sup>2</sup>, Н. Г. Воронцовская<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, 628012 Россия

<sup>2</sup> Институт химии нефти СО РАН, Томск, 634021 Россия

\*E-mail: korneevds90@mail.ru

Поступила в редакцию 15 октября 2020 г.

После доработки 20 ноября 2020 г.

Принята к публикации 19 января 2021 г.

Впервые исследованы термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей методом ступенчатой термодеструкции в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в молекулах асфальтенов и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами. На основании данных о материальном балансе термолиза установлено, что до 290°C конверсия асфальтенов превышает 90% и протекает с образованием значительных количеств газообразных соединений, жидких углеводородов и смолистых веществ, суммарное содержание которых достигает 50 мас. %. Изменение структуры асфальтенов в процессе термолиза оценивалось с использованием спектроскопии <sup>1</sup>H ЯМР, элементного анализа и определения средней молекулярной массы методом криоскопии в нафталине. С помощью различных физико-химических методов анализа показано, что ступенчатый термолиз асфальтенов сопровождается увеличением средней молекулярной массы их молекул в 1.5 раза за счет реакций рекомбинации образующихся макрорадикалов. После термолиза при 230°C асфальтены характеризуются практически одинаковым распределением атомов углерода по ароматическим, нафтеновым и парафиновым фрагментам их молекул вне зависимости от состава и структуры исходных асфальтенов. Реакционная способность асфальтенов до 230°C определяется количеством в их составе лабильных в данных условиях серо- и кислородсодержащих фрагментов. При более высоких температурах ключевой характеристикой, определяющей реакционную способность асфальтенов, является структура углеродного скелета их молекул.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, асфальтены, состав, структура, термолиз, деструкция, реакционная способность, смолы, углеводороды, кокс

**DOI:** 10.31857/S0028242121020052

В связи с нарастающим в мире дефицитом традиционного углеводородного сырья для производства различных нефтепродуктов в добычу и переработку вовлекают тяжелые нефти [1, 2]. Для них характерно высокое содержание асфальтенов – смеси сложных высокомолекулярных соединений, молекулы которых обогащены гетероатомами и металлами, а также полициклическими нафтеноароматическими структурами с низким содержанием алкильных мостиков и боковых цепей [3–8]. Многообразие и особенности строения асфальтеновых молекул обуславливают их агрегацию в нефтяных дисперсных системах с образованием наноразмерных частиц, а изменение внешних условий приводит к увеличе-

нию формирующихся надмолекулярных структур с их последующей седиментацией [9–11]. Наличие в тяжелых нефтях асфальтенов, содержащих значительные количества S, N и металлов (V, Ni и др.), а также их склонность к образованию дисперсных частиц приводит к увеличению коксуемости сырья, преждевременной дезактивации катализаторов, коррозии оборудования и высокому выходу побочных продуктов [12–14]. Таким образом, использование существующих каталитических процессов для получения высокомаржинальных продуктов из тяжелых нефтей зачастую оказывается неэффективным и экономически невыгодным. В связи с этим большую актуальность вновь приобретают

некаталитические технологии облагораживания тяжелого нефтяного сырья с мягкими термобарическими условиями: процессы физического разделения нефти (атмосферно-вакуумная ректификация, сольвентная деасфальтизация) и термической деструкции (различные варианты висбрекинга) [13–17]. Эффективность переработки тяжелых нефтей без использования каталитических систем во многом определяется стабильностью, реакционной способностью и направленностью превращений асфальтенов в термических процессах, изучение которых активно ведется в России и мире [18–27]. Несмотря на обширный накопленный материал и получение важных научных данных, результаты исследований поведения асфальтенов в условиях термодеструкции зачастую являются несистематизированными, неуниверсальными, а порой и противоречивыми. Дело в том, что реакционная способность асфальтенов в термических процессах напрямую зависит от состава и структурной организации их молекул. Однако этот аспект либо игнорируется исследователями, либо не может корректно учитываться в связи с методическими особенностями постановки эксперимента: 1) проведение термолиза нефтяной дисперсной системы в целом [19–22], что не позволяет установить реакционную способность асфальтенов без влияния прочих компонентов нефти; 2) проведение термолиза асфальтенов в закрытой системе [23–26], способствующее протеканию вторичных реакций между исходными молекулами и образующимися продуктами, в результате чего отсутствует возможность достоверной количественной оценки способности асфальтенов генерировать низко- и высокомолекулярные вещества в термических процессах; 3) проведение термодеструкции асфальтенов при высоких температурах (400°C и более) без учета термодинамических различий в энергиях связей их молекул, что не позволяет определить реакционную способность и направленность превращений асфальтенов в различных температурных диапазонах. Однако известно, что термическая деструкция молекул асфальтенов возможна при температурах ниже 300°C с образованием широкого набора продуктов: от низкомолекулярных углеводородов до высокомолекулярных карбонизированных веществ [26–30]. Приведенные выше особенности, нередко относящиеся к недостаткам большинства иссле-

дований термических превращений асфальтенов, препятствуют установлению непосредственного влияния химической природы молекул асфальтенов на их реакционную способность в деструктивных процессах. Данная информация необходима для разработки новых и оптимизации существующих технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей. В связи с этим, цель настоящей работы – исследование зависимости реакционной способности асфальтенов от состава и структуры их молекул при термодеструкции в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в асфальтеновых молекулах и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их молекул проводили на примере асфальтенов природного битума Мордово-Кармальского месторождения (АКБ – асфальтены кармальского битума), тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (АЗН – асфальтены зюзеевской нефти) и тяжелой нефти Усинского месторождения (АУН – асфальтены усинской нефти).

Асфальтены выделяли из нефтей путем добавления к ним избыточного количества *n*-гексана в массовом соотношении 40:1 и фильтрования полученного раствора по истечении 24 ч. Асфальтеновый осадок очищали от деасфальтенизата *n*-гексаном в аппарате Сокслета в течение 18 ч. Очищенные асфальтены извлекали из фильтра хлороформом и сушили до постоянной массы. Полученное сухое вещество дополнительно растворяли в минимальном количестве хлороформа и переосаждали *n*-гексаном с целью высвобождения низкомолекулярных компонентов, соосажденных в процессе выделения асфальтенов. Процедура очистки переосажденных асфальтенов соответствовала методике, описанной выше. Путем многократного переосаждения асфальтенов установлено, что доля соединений, «захваченных» ими в процессе образования осадка, составляет не более 3 мас. %.

Для достижения поставленной в работе цели использовали установку термолиза, принципиальная схема которой представлена на рис. 1. В центр ре-

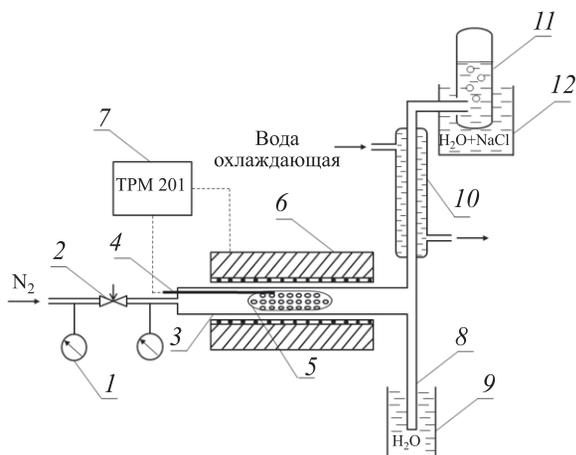


Рис. 1. Принципиальная схема установки термолитза асфальтенов.

актора (3) помещали перфорированный кварцевый патрон (5), заполненный асфальтенами. Затем через регулируемую арматуру (2) в реактор подавали  $N_2$  с объемной скоростью 10–15 мл/мин. Давление в системе перед регулирующей арматурой фиксировали с помощью манометра (1). Далее производили нагрев реактора с образцом в индукционной печи (6) до заданной температуры, значение которой регистрировали и поддерживали с погрешностью  $\pm 3^\circ C$  благодаря использованию термометра сопротивления (4) и программируемого измерителя-регулятора ТРМ201 (7). Термолитз асфальтенов проводили последовательно при температурах 120, 230 и  $290^\circ C$ , выбранных на основании результатов предварительных исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии [31] как точки термической нестабильности асфальтеновых молекул, в которых возможна их деструкция.

Образующиеся продукты термодеструкции выносились из реакционной зоны потоком инертного газа и разделялись на 2 фракции. Жидкие при нормальных условиях вещества конденсировались в водяном холодильнике (10) и накапливались в сборнике жидких продуктов (8), погруженном в термостат (9) с температурой хладагента около  $0^\circ C$ . Газообразные продукты термолитза улавливались в газосборнике (11), где в качестве гидрозагнатора (12) использовали пересыщенный водный раствор NaCl. Остаточные асфальтены, выделенные из продуктов термолитза на первой ступени ( $120^\circ C$ ) и очищенные от них, снова помещали в ре-

актор и подвергали термическому воздействию при более высокой температуре и т. д. до  $290^\circ C$ . Продолжительность термолитза при заданных температурах составляла 15, 10 и 3 мин соответственно и обеспечивала полноту протекания термических превращений асфальтенов. Об этом свидетельствовало отсутствие изменений в составе продуктов деструкции при превышении указанных выше временных порогов.

Проведение термолитза асфальтенов в токе инертного газа с выносом образующихся продуктов из реакционной зоны позволяет минимизировать протекание вторичных реакций для оценки истинной реакционной способности асфальтенов при низких температурах. Ступенчатость процесса позволяет учитывать различия энергий связи в молекулах асфальтенов, что дает возможность достоверно определить их термическую стабильность в различных температурных условиях.

Находящиеся в газовой фазе продукты термолитза выносились из реакционной зоны, компоненты, жидкие при нормальных условиях, конденсировались в водяном холодильнике. Продукты термолитза, оставшиеся в реакторе, количественно переносили в бумажный патрон, который далее помещали в аппарат Сокслета и последовательно обрабатывали *n*-гексаном и хлороформом для выделения соответственно мальтенов (смолы + масла) и остаточных асфальтенов. Нерастворимые в хлороформе коксоподобные вещества механически извлекали из бумажного патрона. Полученные мальтены и жидкие продукты термолитза, сконденсировавшиеся в водяном холодильнике, объединяли и разделяли на масла и смолы методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии. Элюирование масел проводилось *n*-гексаном. Смолистые вещества выделяли смесью этанола и бензола в объемном соотношении 1:1. Выход газообразных продуктов термолитза определяли по разности с учетом содержания всех образующихся компонентов.

Для характеристики асфальтенов рассчитывали усредненные структурные параметры их макромолекул, используя метод структурно-группового анализа (СГА) [24, 25], разработанный в Институте химии нефти Сибирского отделения РАН (ИХН СО РАН).

Определение элементного состава асфальтенов проводили с использованием CHNSO-анализа-

**Таблица 1.** Изменение структурно-группового состава асфальтенов в процессе ступенчатого термоллиза

Параметр	Объект исследования и температура термоллиза, °С								
	АЗН			АКБ			АУН		
	исх.	120	230	исх.	120	230	исх.	120	230
ММ, а.е.м.	2565	2155	3460	2040	2840	3270	1600	1985	2290
Элементный состав, мас. %									
H/C <sub>ат</sub>	1.11	1.11	1.00	1.13	1.12	1.05	1.12	1.11	1.06
N	1.76	1.75	2.04	1.39	1.31	1.63	1.16	1.13	1.24
S	5.05	4.97	5.76	5.35	5.01	6.08	3.00	2.98	3.62
O	6.87	5.48	4.65	6.02	5.87	3.19	4.41	4.22	3.59
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам <sup>а</sup> , отн. %									
$f_a$	32.8	41.8	48.2	26.3	40.1	46.9	34.0	38.6	48.4
$f_n$	58.7	52.3	47.9	57.5	53.0	48.7	59.3	55.2	46.8
$f_n$	8.5	5.9	3.9	16.2	6.9	4.4	6.7	6.2	4.8
Количество циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах <sup>б,в</sup> , ед.									
$K_a$	15.3	15.7	29.6	9.9	19.8	26.9	9.4	13.2	19.1
$K_{нас}$	30.7	18.2	30.5	30.7	24.3	28.1	21.1	22.2	18.2
$C_n$	14.3	8.6	9.0	21.9	13.0	9.9	7.5	8.5	7.7

<sup>а</sup>  $f_a, f_n, f_n$  – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно.

<sup>б</sup>  $K_a, K_{нас}$  – число ароматических и насыщенных колец соответственно.

<sup>в</sup>  $C_n$  – количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах.

тора VarioelCube методом сжигания образца при 1200°С.

Средние молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопическим методом в нафталине с использованием прибора «Крион», разработанного в ИХН СО РАН. Концентрация асфальтеновых веществ в нафталине составляла 0.5 мас. %.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР асфальтенов регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-400 (США), растворитель – CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Концентрация асфальтенов в CDCl<sub>3</sub> составляла 1 мас. %.

Исследование нерастворимых продуктов термоллиза асфальтенов проводили методом флэш-пиролиза последовательно при температурах 500°С (1 мин) и 750°С (1.5 мин) с анализом образующихся продуктов. Для этого использовали газовый хроматограф HP 6890 с МСД и ПИД, оборудованный пиролитической приставкой Pyroprobe 5000 Series. Идентификацию соединений проводили по характеристичным ионам в масс-фрагментограмме. Количественную оценку идентифицированных соединений проводили методом внутренней нормализации как отношение площади каждого отдельного пика к сумме площадей всех идентифицированных пиков в хроматограммах.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Сравнительный анализ структурно-группового состава исходных асфальтенов.** Исходные асфальтены существенно различаются по средней молекулярной массе (ММ), которая в ряду АЗН→АКБ→АУН имеет тенденцию к снижению с 2565 до 1600 а.е.м. (табл. 1). По данным элементного состава видно, что значения отношений H/C<sub>ат</sub> в асфальтенах весьма близки и находятся в интервале 1.11–1.13. В ряду АЗН→АКБ→АУН снижается содержание N с 1.76 до 1.16 мас. %. Наибольшим же содержанием S, превышающим 5 мас. %, характеризуются АЗН и АКБ, тогда как для АУН это значение составляет 3.00 мас. %. Содержание O в АЗН и АКБ также высокое и составляет 6–7 мас. % в отличие от АУН, в которых доля O не превышает 4.5 мас. %. Таким образом, в ряду АЗН→АКБ→АУН снижается суммарное содержание гетероатомов. При этом АЗН и АКБ характеризуются схожим элементным составом и высоким суммарным содержанием гетероатомов (13.68 и 12.76 мас. % соответственно), которое в 1.5 раза выше, чем в АУН (табл. 1).

Обращает на себя внимание распределение атомов углерода в структурных фрагментах средних молекул асфальтенов, где значения  $f_n$  всех объектов

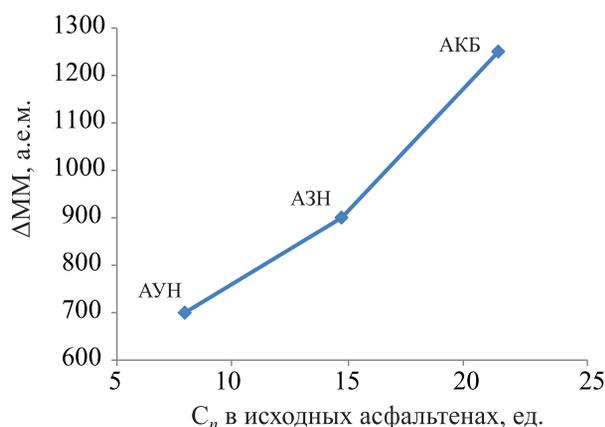
**Таблица 2.** Состав продуктов ступенчатого термолиза асфальтенов<sup>a</sup>, мас. %

Объект исследования	Температура термолиза, °С	Продукт термолиза				
		газ	масла	смолы	асфальтены	«кокс»
АЗН	120	1.2	2.0	2.8	94.0	0.0
	230	2.6	13.6	4.9	62.3	10.6
	290	5.2	15.8	1.4	2.8	37.1
АКБ	120	0.7	2.4	10.1	86.8	0.0
	230	3.9	14.7	8.7	57.4	2.1
	290	5.1	14.8	1.5	7.0	29.0
АУН	120	0.6	1.6	11.2	86.6	0.0
	230	3.9	11.2	8.7	56.3	6.5
	290	7.7	10.9	1.5	0.6	35.6

<sup>a</sup> Суммарное содержание продуктов термолиза на каждой ступени соответствует содержанию асфальтенов на предыдущей ступени.

близки и находятся в интервале 57.5–59.3 отн. % (табл. 1). Отличия же наблюдаются в относительном содержании углерода, входящем в состав ароматических и парафиновых фрагментов. Так, значение  $f_a$  минимально для АКБ и составляет 26.3 отн. %, тогда как АУН обладают повышенным фактором ароматичности:  $f_a = 34.0$  отн. %. Доля углерода в парафиновых фрагментах, напротив, максимальна в АКБ и минимальна в АУН и составляет 16.2 и 6.7 отн. % соответственно. Следует отметить, что АЗН и АУН подобны по распределению атомов углерода в различных фрагментах и разница в значениях каждого из структурных параметров их средних молекул не превышает 2 отн. % [32].

Отличительные особенности состава и строения асфальтеновых молекул должны обуславливать их



**Рис. 2.** Зависимость увеличения средней молекулярной массы ( $\Delta M M$ ) асфальтенов от числа атомов углерода в алкильных фрагментах их молекул при термолизе до 230°C.

реакционную способность и направленность превращений в термических процессах.

**Изменение структурно-группового состава асфальтенов в процессе ступенчатого термолиза.** Последовательный ступенчатый термолиз асфальтенов при 120 и 230°C приводит к увеличению их средней ММ в 1.3–1.6 раза (табл. 1).

Так, средние молекулярные массы АУН, АЗН и АКБ возрастают на 690, 895 и 1230 а.е.м. соответственно, что коррелирует с количеством атомов углерода в парафиновых структурах исходных асфальтенов (рис. 2).

Таким образом, с увеличением в структуре асфальтенов алкильных фрагментов увеличение их средней ММ при термолизе до 230°C становится более существенным. Это свидетельствует о том, что ключевую роль в возрастании ММ асфальтенов играют реакции рекомбинации макрорадикалов, активные центры которых локализованы на алифатических заместителях (рис. 3). Снижение ММ АЗН после первой ступени термолиза, не укладывающееся в общие тенденции, может быть обусловлено повышенной термической стабильностью АЗН при 120°C, на что указывает их низкая конверсия, значение которой в 2 раза ниже, чем для АУН и АКБ (табл. 2). Это позволяет предположить, что деструкция их молекул протекает без существенного развития радикально-цепных реакций и незначительного влияния рекомбинации макрорадикалов на структуру остаточных асфальтенов. Подтверждением этому является неизменное количество ароматических колец в структуре АЗН (15–16 ед.) после первой ступени термолиза [33].

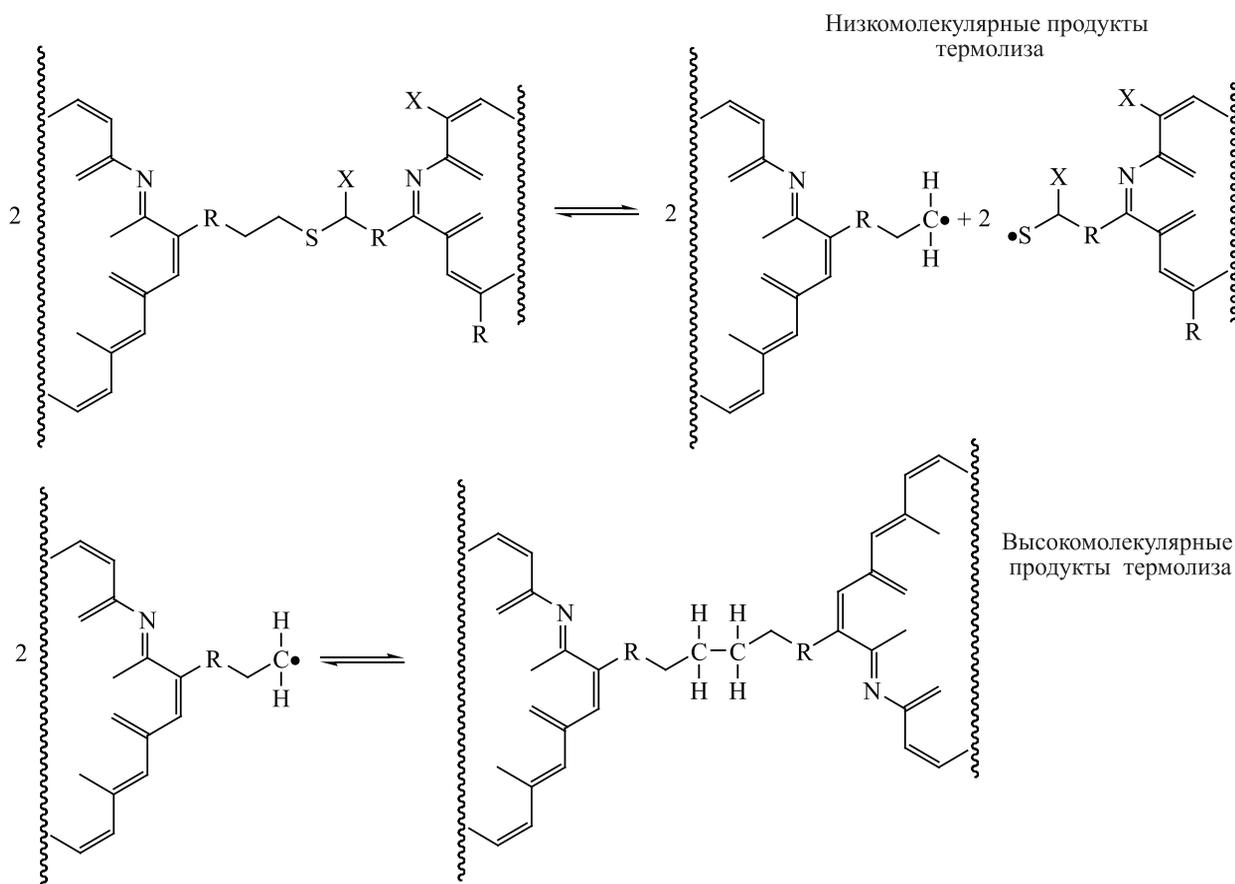


Рис. 3. Принципиальная схема рекомбинации макрорадикалов, образующихся на первых ступенях термолиза.

По данным элементного состава асфальтенов видно, что на первой ступени отношение  $H/C_{ат}$  практически не меняется (табл. 1). Последующие превращения асфальтенов приводят к уменьшению данного параметра на 0.05–0.11. В процессе ступенчатого термолиза содержание N во всех объектах исследования имеет тенденцию к увеличению. Это связано с тем, что N, как правило, находится в структуре стабильных ароматических фрагментов асфальтеновых молекул. Содержание S в процессе термолиза асфальтенов при 120°C несколько снижается, тогда как на второй ступени возрастает и превышает значения, характерные для исходных молекул, на 0.62–0.73 мас. %. Содержание O в асфальтенах снижается на каждой последующей ступени термолиза. Наиболее значительное снижение доли O наблюдается для обогащенных им АКБ и АЗН (на 2.87 и 2.22 мас. % соответственно), для АУН содержание O уменьшилось лишь на 0.82 мас. %.

Изменение содержания углерода в различных структурных фрагментах молекул асфальтенов свидетельствует об увеличении их фактора ароматичности и снижении доли нафтеновых и алифатических структур в процессе ступенчатого термолиза. По данным табл. 1 видно, что чем богаче алкильное обрамление исходных асфальтенов, тем значительнее снижение  $f_{п}$  на первой ступени термолиза. Так, содержание алкильного углерода в АКБ уменьшилось на 9.3 отн. %, тогда как в АЗН и АУН – на 2.6 и 0.5 отн. % соответственно. В процессе дальнейшей термодеструкции при 230°C значение  $f_{п}$  для всех асфальтенов становится сходным и составляет 3.9–4.8 отн. %. Наряду с уменьшением содержания алкильных фрагментов в процессе термолиза также снижается доля нафтеновых структур. Термолиз при 120°C приводит к снижению доли нафтенового углерода в АЗН, АКБ и АУН на 6.5, 4.5 и 4.1 отн. % соответственно. Вторая ступень термолиза характеризуется дополнитель-

ным снижением  $f_n$ , в результате чего содержание насыщенных циклических структур в остаточных асфальтенах уменьшается до 46.8–48.7 отн. %. В процессе ступенчатого термолита асфальтены подвержены существенному увеличению фактора ароматичности. Так, на первой ступени термолита  $f_a$  АКБ, АЗН и АУН возрастает на 13.8, 9.0 и 4.6 отн. % соответственно. Последующий термолит асфальтенов при 230°C приводит к дополнительно увеличению фактора ароматичности, значения которого для всех объектов колеблются в узком диапазоне 46.9–48.4 отн. %. Таким образом, в процессе ступенчатого термолита значения параметров структуры асфальтенов стремятся к единым величинам и первоначальные различия в распределении атомов углерода по структурным фрагментам их молекул практически полностью «стираются» на второй ступени термодеструкции [33].

**Влияние структуры асфальтенов на их реакционную способность и состав продуктов ступенчатого термолита.** В процессе термолита асфальтенов на первой ступени при температуре 120°C наблюдается образование газа, масел и смол (табл. 2). Наличие газообразных продуктов однозначно указывает на протекание деструктивных процессов с разрывом ковалентных связей в асфальтеновых молекулах в данных условиях. Наибольшая конверсия характерна для АКБ и АУН (более 13%), тогда как степень превращения АЗН составляет 6.0%. Обращает на себя внимание то, что различные по содержанию гетероатомов и структуре углеродного скелета АКБ и АУН имеют практически равную конверсию с наибольшим выходом смолистых веществ (10.1–11.2 мас. %). Однако суммарное содержание газа и масел в продуктах термолита при 120°C близко для гораздо более схожих по составу и строению АЗН и АКБ (3.1–3.2 мас. %), тогда как для АУН это значение составляет лишь 2.2 мас. %.

Степень превращения асфальтенов на второй ступени термолита при температуре 230°C достигает 40 мас. % и может превышать эти значения относительно исходных образцов с образованием как низкомолекулярных соединений, так и высокомолекулярных коксоподобных продуктов («кокс»). Вновь обращает на себя внимание склонность АКБ и АУН к образованию продуктов термодеструкции сходного макрокомпонентного состава, как и на

первой ступени термолита. Так, выходы газа и смол в процессе их термических превращений идентичны и составляют 3.9 и 8.7 мас. %, соответственно. Несмотря на значительные различия по элементному составу, АКБ и АУН, вероятно, имеют в своей молекулярной структуре набор качественно и количественно схожих лабильных фрагментов, что невозможно установить по данным СГА. Следовательно, массовое содержание гетероэлементов не может служить характеристикой термической стабильности и реакционной способности асфальтенов при температурах до 230°C. Деструкция АКБ и АЗН приводит к образованию наибольших количеств масел, доля которых превышает 13.5 мас. %, тогда как в продуктах термолита АУН содержание масел составляет 11.2 мас. %. Это связано с различиями молекулярной структуры исходных асфальтенов. С увеличением суммарного содержания гетероатомов, а также числа насыщенных фрагментов в структуре асфальтеновых молекул ( $K_{нас}$  и  $C_n$ ) в процессе их термодеструкции до 230°C увеличивается выход масляных компонентов. Таким образом, на второй ступени термолита наиболее вероятно разрушение асфальтенов за счет деструкции алифатических структур с участием гетероатомных функциональных групп. АКБ наименее склонны к образованию «кокса» при 230°C, содержание которого в их термолите составляет 2.1 мас. %, что обусловлено низким фактором ароматичности исходных молекул АКБ. Доля коксоподобных веществ в продуктах термолита АУН и АЗН, имеющих практически равное значение  $f_a$  (33–34 отн. %), различна и составляет 6.5 и 10.6 мас. % соответственно. При этом в средней молекуле АЗН содержится на 5 ароматических циклов больше, чем в АУН. По всей видимости, это оказывает решающее влияние на максимальный выход «кокса» в процессе термолита АЗН на второй ступени.

Степень превращения асфальтенов на третьей ступени термолита при температуре 290°C составляет не менее 93%. Это связано с образованием значительного количества коксоподобных продуктов, выход которых в ряду АКБ→АУН→АЗН возрастает с 29.0 до 37.1 мас. %. Очевидно, повышенный фактор ароматичности АУН и АЗН обуславливает их большую склонность к образованию «кокса» в процессе термолита при 290°C. Низкий выход смол при деструкции всех исследуемых объектов (не бо-

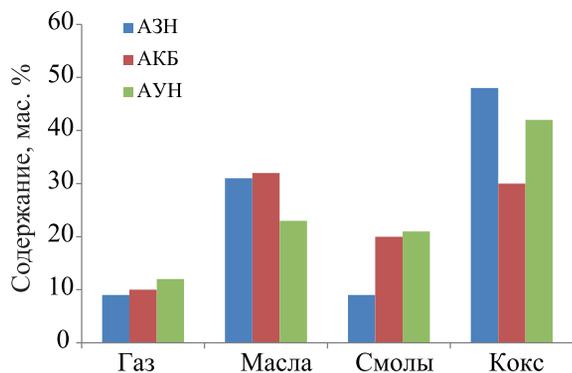


Рис. 4. Кумулятивный выход продуктов ступенчатого термолитза асфальтенов до 290°C.

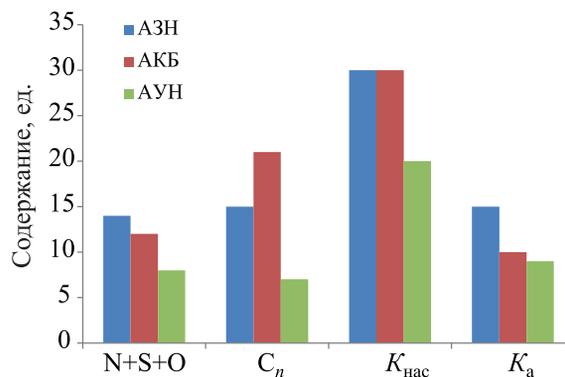


Рис. 5. Структурно-групповые параметры исходных асфальтенов.

лее 1.5 мас. %) предположительно связан с их мгновенными превращениями в низкомолекулярные (газ и масла) и коксоподобные продукты. На третьей ступени термолитза АЗН и АКБ впервые генерируют практически равные количества низкомолекулярных продуктов. Так, выход газа и масел для АЗН составляет 5.2 и 15.8 мас. %, для АКБ – 5.1 и 14.8 мас. % соответственно. В продуктах термодеструкции АУН содержание газа выше (7.7 мас. %), а содержание масел ниже (10.9 мас. %) по сравнению с термолитзатами АЗН и АКБ. Более подробная информация о составе газообразных, жидких и твердых веществ, образующихся на каждой ступени термолитза, приведена в [33].

Проведение термолитза асфальтенов при более высокой температуре не представлялось возможным в связи с недостаточным количеством исследуемых объектов.

Корреляционный анализ суммарного выхода газа в процессе ступенчатого термолитза асфальтенов и структурно-групповых параметров их исходных молекул не выявил связи между содержанием образующихся газообразных продуктов и строением асфальтеновых молекул. Так, доля газа в термолитзатах АЗН, АКБ и АУН составляет 9.0, 9.7 и 12.2 мас. % соответственно (рис. 4). Однако доля остаточных АУН после термолитза при 290°C не превышает 0.6 мас. %, тогда как для АЗН и АКБ эти значения составляют 2.8 и 7.0 мас. % соответственно. Следовательно, АЗН и АКБ при дальнейших термических превращениях способны генерировать дополнительное количество газообразных продуктов, в результате чего при максимальной степени превращения всех исследуемых асфаль-

тенов суммарный выход газа в продуктах их ступенчатого термолитза будет сопоставим. Суммарное содержание масел в продуктах термолитза АЗН и АКБ практически равное и составляет 31.4 и 31.9 мас. %, соответственно, тогда как для АУН не превышает 24 мас. %. Эти данные коррелируют с количеством нафтеновых колец и алкильных фрагментов в средних молекулах исследуемых асфальтенов (рис. 5). Очевидно, их высокое содержание способствует увеличению выхода масел в процессе ступенчатого термолитза асфальтенов. Кроме того, наблюдается некоторое соответствие между выходом масел и содержанием гетероатомов в составе асфальтенов. Это объясняется тем, что энергия разрыва ковалентных связей C–Het и Het–Het (Het – гетероатом) в неароматических структурах гораздо ниже по сравнению с C–C. В результате асфальтены, обогащенные гетероатомами, обладают повышенной реакционной способностью в термических процессах с образованием значительных количеств низкомолекулярных компонентов.

Обращает на себя внимание сходное суммарное содержание смол в продуктах термолитза АКБ и АУН (20.2 и 21.4 мас. % соответственно) и практически равное количество ароматических колец в структуре их средних молекул (9.9 и 9.4 ед. соответственно). При этом в процессе ступенчатого термолитза АЗН образуется в 2 раза меньше смолистых веществ, а K<sub>а</sub> в их средней молекуле составляет 15.3 ед. Возможно, повышенное содержание ароматических колец в молекулах асфальтенов способствует снижению выхода смол термолитза за счет образования дополнительных количеств «кокса», наибольшее содержание которого обнаружено

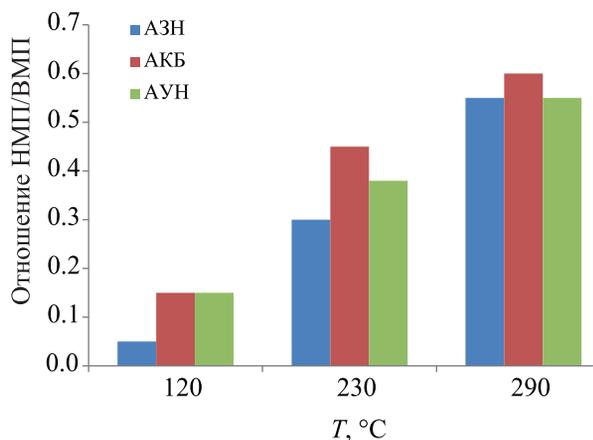


Рис. 6. Изменение отношения НМП/ВМП в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов.

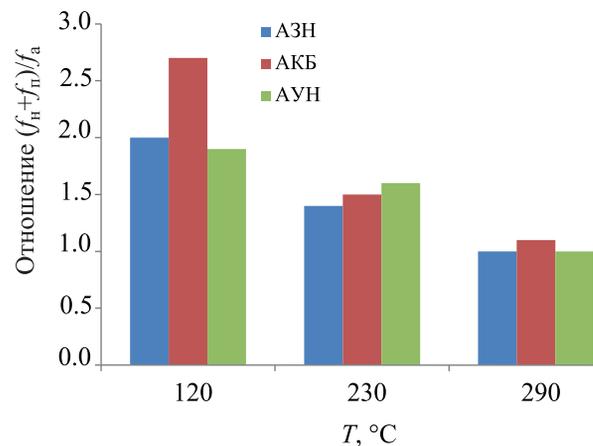


Рис. 7. Изменение отношения  $(f_n+f_n)/f_a$  в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов.

именно в продуктах ступенчатого термолиза АЗН (47.7 мас. %). Однако, несмотря на практически равное значение  $K_a$  для средних молекул АКБ и АУН, доля «кокса» в продуктах их термолиза различна и составляет 31.1 и 42.1 мас. %. Очевидно, что в случае с АКБ решающую роль играет богатое алкильное обрамление их молекул, которое препятствует образованию коксоподобных продуктов и обуславливает их наименьший выход.

Полагая, что разрушение нафтеновых циклов и алифатических фрагментов в молекулах асфальтенов обуславливает образование низкомолекулярных продуктов (НМП) – газа, масел и смол, а ароматические структуры ответственны за формирование высокомолекулярных продуктов (ВМП) – вторичных асфальтенов и «кокса» представляет интерес оценка влияния отношения  $(f_n+f_n)/f_a$  на отношение НМП/ВМП на каждой ступени термолиза. С увеличением температуры термолиза асфальтенов наблюдается закономерное увеличение соотношения НМП/ВМП (рис. 6), свидетельствующее о повышении вклада газа, масел и смол в состав продуктов деструкции, и снижение соотношения  $(f_n+f_n)/f_a$  (рис. 7). Однако характер изменения сопоставляемых величин на первых двух ступенях термолиза различен, что указывает на отсутствие прямой зависимости состава продуктов деструкции асфальтенов от распределения атомов углерода в структуре их молекул. Следовательно, термическая стабильность и реакционная способность асфальтенов до 230°C в большей степени зависят не от структуры углеродного скелета молекул, а от коли-

чества в их составе лабильных серо- и кислородсодержащих структурных фрагментов, склонных разрушаться при низких температурах [33].

Обратная картина наблюдается на третьей ступени термолиза, где значения параметра  $(f_n+f_n)/f_a$  асфальтенов после 230°C в ряду АЗН → АКБ → АУН изменяются аналогично изменению отношения НМП/ВМП при 290°C. Это указывает на доминирующее влияние структуры углеродного скелета на состав продуктов термодеструкции. Вероятно, при 290°C значительным становится разрушение не только гетероатомных, но и многих насыщенных углеводородных структур.

**Состав продуктов флэш-пиролиза «кокса», полученного в процессе термолиза асфальтенов при 290°C.** В связи с тем, что основными продуктами термолиза асфальтенов на третьей ступени являются нерастворимые коксоподобные вещества, представляет интерес оценка их термической стабильности и реакционной способности при более высоких температурах. На примере низкотемпературного «кокса», полученного в процессе термолиза АУН при 290°C, проведен его последовательный ступенчатый флэш-пиролиз при температурах 500 и 750°C. Анализ состава продуктов термодеструкции «кокса» показал, что при 500°C образуются значительные количества низкомолекулярных соединений, в составе которых присутствуют ациклические, нафтеновые и ароматические углеводороды (табл. 3).

Большую часть идентифицированных соединений (65.4 отн. %) составляют ациклические угле-

**Таблица 3.** Состав продуктов флэш-пиролиза «кокса»<sup>a</sup>, отн. %

Температура, °С	Группа соединений					
	ациклические УВ	нафтеновые УВ	МАУ	БАУ	ТАУ	ПАУ
500	65.4	5.3	22.7	4.0	2.2	0.4
750	28.7	1.5	55.8	11.1	1.9	0.8

<sup>a</sup> Ациклические углеводороды (УВ) – алкены и алканы; нафтеновые УВ – циклогексаны, терпаны и стераны; МАУ, БАУ, ТАУ, ПАУ – моно-, би, три, полициклические ароматические УВ соответственно.

водороды с преобладанием в них алканов. Это подтверждает наличие в структуре коксоподобных продуктов термолиза значительного количества насыщенных фрагментов, которые при 500°С подвергаются интенсивной деструкции. При повышении температуры флэш-пиролиза в составе летучих продуктов резко меняется соотношение ациклических и ароматических компонентов. В продуктах термодеструкции «кокса» при 750°С более чем в 2 раза повышается содержание ароматических углеводородов, среди которых преобладают моноциклические арены (55.8 отн. %). Таким образом, нерастворимые продукты термолиза асфальтенов при 290°С имеют в своей структуре значительное количество алифатических фрагментов, и способны генерировать широкий набор низкомолекулярных компонентов при повышенных температурах.

### ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые исследованы термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей методом ступенчатой термодеструкции в условиях, позволяющих учитывать различия энергий связей в молекулах асфальтенов и минимизировать протекание вторичных реакций между образующимися продуктами. Получены новые данные о влиянии состава и структуры нефтяных асфальтенов на их стабильность и реакционную способность в термических процессах. Основные результаты исследования отражены в нижеследующих выводах:

1) в процессе ступенчатого термолиза до 290°С конверсия асфальтенов превышает 90% с образованием более 50 мас. % низкомолекулярных компонентов, что необходимо учитывать при разработке новых и оптимизации существующих процессов переработки тяжелого углеводородного сырья;

2) последовательный ступенчатый термолиз асфальтенов при 120 и 230°С приводит к увеличению

средней молекулярной массы их молекул в 1.3–1.6 раза за счет реакций рекомбинации макрорадикалов, активные центры которых локализованы на алифатических заместителях; асфальтены, обладающие повышенным числом атомов углерода в алкильных фрагментах молекул, склонны к наибольшему возрастанию молекулярной массы;

3) в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов увеличивается их ароматичность и снижается содержание углерода в насыщенных структурах; содержание атомов углерода в ароматических (47–48 отн. %), нафтеновых (47–49 отн. %) и парафиновых (4–5 отн. %) фрагментах после 230°С практически одинаковое во всех исследуемых асфальтенах и не зависит от состава и структуры их исходных молекул;

4) увеличение в структуре молекул асфальтенов содержания гетероатомов, а также числа насыщенных циклов и атомов углерода в алифатических фрагментах способствует увеличению выхода масел в процессе ступенчатого термолиза асфальтенов до 290°С, но не оказывает влияния на выход газообразных продуктов; асфальтены, имеющие в структуре молекул наибольшее количество ароматических циклов, склонны генерировать минимальное количество смолистых веществ за счет наибольшего образования коксоподобных продуктов;

5) реакционная способность асфальтенов до 230°С определяется количеством в их составе лабильных серо- и кислородсодержащих фрагментов, склонных разрушаться при данной температуре, при этом ключевую роль играет деструкция кислородсодержащих структур; при температурах выше 230°С реакционная способность и состав продуктов деструкции асфальтенов определяется главным образом структурой углеродного скелета их молекул, в том числе распределением атомов углерода по ароматическим, нафтеновым и парафиновым фрагментам.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (проект V.46.2.2), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Корнеев Дмитрий Сергеевич, к.х.н., ст.н.с., зав. лабораторией химии нефти Югорского государственного университета, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3398-5729>.

Певнева Галина Сергеевна, к.х.н., зав. лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-3539-392x>.

Воронецкая Наталья Геннадьевна, н.с. лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН, ORCID – <https://orcid.org/0000-0002-7777-2207>.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абукова Л.А., Шустер В.Л. Перспективы развития нефтегазового комплекса России // Экспозиция Нефть Газ. 2016. № 7. С. 12–15.
2. Вьюков М.Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти // Вопросы отраслевого управления. 2016. № 3. С. 49–59.
3. Sabbah H., Morrow A.L., Pomerantz A.E., Zare R.N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 4. P. 1597–1604. <https://doi.org/10.1021/ef101522w>
4. Гринько А.А., Головкин А.К. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 204–213.
5. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. Состав продуктов аналитического пиролиза фракций смол и асфальтеновусинской нефти // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №3. С. 176–185. <https://doi.org/10.7868/S0028242114030034>
6. Schule B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy // J. of the Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>
7. Tang W., Hurt M.R., Sheng H., Riedeman J.S., Borton D.J., Slater P., Kenttamaa H.I. Structural comparison of asphaltenes of different origins using multi-stage tandem mass spectrometry // Energy Fuels. 2015. V. 29. № 3. P. 1309–1314. <https://doi.org/10.1021/ef501242k>
8. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure // Energy Fuels. 2019. V. 33. № 9. P. 7971–7982. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
9. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034–1050.
10. Ghosh A.K., Chaudhuri P., Kumar B., Panja S.S. Review on aggregation of asphaltene-a-vis spectroscopic studies // Fuel. 2016. V. 185. P. 541–554. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.031>
11. Мартынов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Казарян С.Г. Развитие и применение современных методов *in situ* для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. С. 999–1023. <https://doi.org/10.1070/RCR4742?locatt=label:RUSSIAN>
12. Хаджиев С.Н., Шпирт М.Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
13. Халикова Д.А., Петров С.М., Башикирцева Н.Ю. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 3. С. 217–221.
14. Ancheyta H. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. Boca-Raton: CRC Press. 2013. 524 p.
15. Ramirez-Corredores M.M. The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. London: Academic Press, 2017. 776 p.
16. Лядов А.С., Петрухина Н.Н. Добыча и переработка тяжелых нефтей – проблемы и перспективы (обзор) // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 12. С. 1683–1692. <https://doi.org/10.1134/S0044461818120022>
17. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллоев Т.С. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки (обзор) // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13. С. 1641–1656. <https://doi.org/10.1134/S0044461819130024>
18. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric analysis studies on the thermal

- stability of asphaltene: pyrolysis behavior of heavy oil asphaltene // *Energy and Fuels*. 2008. V. 22. № 1. P. 449–454. <https://doi.org/10.1021/ef700477a>
19. *Дмитриев Д.Е., Головки А.К.* Превращение смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 118–125.
  20. *Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G.* Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues // *Petrol. Chemistry*. 2013. V. 53. № 1. P. 14–19. <https://doi.org/10.1134/S0965544113010076>
  21. *Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S.* Impact of thermal treatment on asphaltene functional groups // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. № 4. P. 2892–2903. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00261>
  22. *AlHumaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S.* NMR characterization of asphaltene derived from residual oils and their thermal decomposition // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3812–3820. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03433>
  23. *Chacon-Patino M.L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gomez-Escudero A., Combariza M.Y.* Tracing the compositional changes of asphaltene after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. № 10. P. 6330–6341. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
  24. *Leon A.Y., Guzman A., Laverde D., Chaudhari R.V., Subramaniam B., Bravo-Suarez J.J.* Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a colombian vacuum residue and its maltene and asphaltene fractions in toluene // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. № 4. P. 3868–3877. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00078>
  25. *Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головки А.К.* Влияние асфальтенов на направленность термических превращений углеводородов тяжелой нефти // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 2. С. 183–191. <https://doi.org/10.7868/S0028242116050154>
  26. *Grin'ko A.A., Golovko A.K.* Thermolysis of petroleum asphaltene and their fractions // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 1. P. 42–47. <https://doi.org/10.1134/S0965544113040051>
  27. *Корнеев Д.С., Меленевский В.Н., Певнева Г.С., Головки А.К.* Групповой состав углеводородов и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термоллиза асфальтенов нефти Усинского месторождения // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 2. С. 130–136. <https://doi.org/10.1134/S0965544113040051>
  28. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.* Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. № 2. С. 225–230. <https://doi.org/10.15372/KhUR20180214>
  29. *Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A.* Uncatalyzed hydrogen transfer during 100–250°C conversion of asphaltene // *Energy and Fuels*. 2017. V. 31. № 7. P. 6800–6811. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00661>
  30. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К.* Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120°C // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия*. 2019. Т. 12. № 1. С. 101–117. <https://doi.org/10.17516/1998-2836-0110>
  31. *Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K.* Study of the thermal stability of petroleum asphaltene by differential scanning calorimetry // *AIP conference proceeding*. 2018. Vol. 2051. P. 020134. <https://doi.org/10.1063/1.5083377>
  32. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С.* К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28. № 3. С. 337–342. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020238>
  33. *Корнеев Д.С.* Изучение зависимости реакционной способности нефтяных асфальтенов от строения их молекул методом ступенчатой термодеструкции: дис. ... канд. хим. наук. Ин-т химии нефти СО РАН, Томск, 2019.