

УДК 665.642:547.9

Thermal Transformations of Asphaltenes at a Temperature of 120 °C

**Dmitry S. Korneev^{*a,b},
Galina S. Pevneva^a and Anatoly K. Golovko^{a,b}**

*^aInstitute of Petroleum Chemistry SB RAS
4 Akademichesky, Tomsk, 634055, Russia*

*^bTomsk affiliate of Trofimuk Institute
of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS
4 Akademichesky, Tomsk, 634055, Russia*

Received 05.12.2018, received in revised form 22.01.2019, accepted 07.02.2019

Thermolysis of asphaltenes from three heavy oils was carried out at a temperature of 120 °C in a current of N₂ with the withdrawal of the resulting products from the reaction zone. Composition and structure analysis of thermolysis products showed, that at 120 °C petroleum asphaltenes are subject to thermal destruction due to breaking of covalent bonds with the formation of gas, oils and resins, exceed 13 % by weight. It is established that the main directions of asphaltene thermal transformations during thermolysis are an increase aromaticity and decrease content of naphthenic and aliphatic carbon. The reactivity and thermal transformations intensity of asphaltene molecules depend on the number of reaction centers in them. Reaction centers represent a weak aliphatic heteroatomic C–Het and/or Het–Het bond, destabilized by electron acceptor functional groups and naphthenic-aromatic structural blocks with a high content of heteroatoms. It is complex effect of destabilizing factors reduces the energy of breaking the C–Het and/or Het–Het bond and makes it possible for it to decompose at 120 °C.

Keywords: asphaltenes, composition, structure, thermolysis, transformations, decomposition, reactivity.

Citation: Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltenes at a temperature of 120 °C, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019, 12(1), 101-117. DOI: 10.17516/1998-2836-0110.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: mitay2580@mail.ru

Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре 120 °С

Д.С. Корнеев^{а,б}, Г.С. Певнева^а, А.К. Головкин^{а,б}

^аИнститут химии нефти СО РАН

Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 4

^бТомский филиал Института нефтегазовой геологии

и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН

Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 4

Проведен термолиз асфальтенов трех тяжелых нефтей при температуре 120 °С в токе N₂ с выводом образующихся продуктов из реакционной зоны. На основании данных о составе и структуре продуктов термолиза установлено, что при 120 °С нефтяные асфальтены подвержены термической деструкции за счет разрыва ковалентных связей с образованием газа, масел и смол, суммарное содержание которых может превышать 13 % мас. Показано, что основными направлениями термических превращений асфальтенов в процессе термолиза являются увеличение фактора ароматичности со снижением доли нафтенового и алифатического углерода. Реакционная способность и глубина термических превращений асфальтеновых молекул зависят от количества в них реакционных центров, представляющих собой слабую алифатическую гетероатомную связь С–Нет и/или Нет–Нет, дестабилизированную электроноакцепторными функциональными группами и нафтеноароматическими структурными блоками с высоким содержанием гетероатомов. Именно комплексное воздействие дестабилизирующих факторов снижает энергию разрыва связи С–Нет и/или Нет–Нет и делает возможной ее распад при 120 °С.

Ключевые слова: асфальтены, состав, структура, термолиз, превращения, деструкция, реакционная способность.

Введение

В настоящее время широко ведутся исследования в области создания эффективных технологий переработки тяжелых нефтей и природных битумов, обогащенных смолисто-асфальтеновыми веществами гетероатомами и металлами, наличие которых не позволяет перерабатывать такое сырье традиционными способами с получением высокого выхода светлых фракций [1-3]. Перспективными для переработки тяжелых нефтяных систем считаются процессы, основанные на крекинге сырья в присутствии каталитических систем, иницирующих добавок, доноров водорода при различных температурах и давлениях, в т. ч. сверхкритических условиях [4-12]. При этом базовые для переработки тяжелого углеводородного сырья термические процессы не теряют своей актуальности и продолжают развиваться [13-15]. Поведение асфальтенов при облагораживании тяжелого углеводородного сырья во многом определяет эффективность процесса в целом, а также состав образующихся продуктов, в связи с чем изучение данных аспектов представляет огромный интерес [16-21]. Зачастую

проводится термическая или термокаталитическая обработка собственно асфальтенов для оценки их реакционной способности и направленности превращений без влияния прочих компонентов нефти. Такой подход позволил установить, что при термолизе асфальтенов образуются газ, масла, смолы, «вторичные асфальтены» и карбено-карбоиды за счет крекинга гетероатомных фрагментов, алкильных цепей, нафтеновых колец, а также реакций гидрирования/дегидрирования циклов и конденсации ароматических систем. Состав продуктов конверсии асфальтенов и направленность их превращений зависят от состава и структуры исходных веществ, а также термобарических условий процесса, присутствия доноров водорода и каталитических систем [22-25]. Показано, что асфальтены способны генерировать нормальные и разветвленные алканы, олефины, нафтены, моно-, би-, три-, тетра- и полициклические ароматические углеводороды, а также серо-, азот- и кислородсодержащие соединения [26-29]. Подавляющее большинство исследований превращений асфальтенов проводятся в жестких термобарических условиях, как правило, соответствующих технологическим режимам промышленных процессов нефтепереработки. Хотя известно, что асфальтены плавятся с разложением в диапазоне температур 160-300 °C [30] и могут производить широкий набор продуктов от низкомолекулярных углеводородов до нерастворимых в CHCl_3 веществ [31, 32] с изменением молекулярной структуры [33, 34]. Более того, в работах [34, 35] показано, что термическая деструкция нефтяных асфальтенов возможна при температурах 100-150 °C. В связи с этим необходимо углублять исследования превращений асфальтенов в низкотемпературных процессах и учитывать их при разработке новых и оптимизации существующих технологий переработки тяжелого углеводородного сырья.

Целью данной работы является исследование влияния состава и структуры асфальтенов на их термические превращения при температуре 120 °C.

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования использовались асфальтены, выделенные из природного битума Мордово-Кармальского месторождения (Республика Татарстан), тяжелой нефти Зюзеевского месторождения (Республика Татарстан) и тяжелой нефти Усинского месторождения (Республика Коми). Исходные нефтяные системы содержат высокое количество асфальтенов и различаются по плотности, вязкости и содержанию гетероатомов (табл. 1). Так, в ряду от зюзеевской к усинской нефти плотность возрастает на 26,7 кг/м³, а вязкость – на 3109,5 мм²/с,

Таблица 1. Состав и физико-химические свойства исходных нефтяных систем

Table 1. The composition and physico-chemical properties of the original oil systems

Месторождение	ρ_{20} , кг/м ³	ν_{20} , мм ² /с	Содержание гетероэлементов, % мас.			Содержание асфальтенов, % мас.
			N	S	O	
Зюзеевское	940,0	742,9	0,79	4,01	1,15	9,6
Мордово-Кармальское	955,9	1609,0	1,15	3,65	2,38	5,2
Усинское	966,7	3852,4	0,63	1,98	0,47	8,1

ρ_{20} , ν_{20} – плотность и кинематическая вязкость при 20 °C соответственно

при этом содержание S снижается на 2,03 % мас. Наибольшее количество N и O характерно для природного битума Мордово-Кармальского месторождения и составляет 1,15 и 2,38 % мас. соответственно. Различия состава и физико-химических свойств исходных нефтяных систем обуславливают отличительные особенности состава и структурной организации асфальтенов, выделенных из них.

Выделение асфальтенов

Выделение асфальтенов проводилось путем их осаждения при добавлении к навеске тяжелой нефти 40-кратного массового избытка *n*-гексана с последующим выдерживанием полученного раствора в темном месте в течение суток. Образующийся асфальтеновый осадок фильтровался через бумажный фильтр «синяя лента» и очищался от мальтенов (смолы+масла) в аппарате Сокслета в течение 16-18 ч. Затем очищенные асфальтены извлекались из фильтра горячим хлороформом, растворитель упаривался и образцы сушились в вакуумном сушильном шкафу при 60 °С до постоянного веса. По такой методике было наработано по 15 г каждого из объектов исследования.

Структурно-групповой анализ

Исходные асфальтены, а также смолы и асфальтены, выделенные из продуктов термолиза, подвергались структурно-групповому анализу (СГА), который основан на совместном использовании данных об элементном составе, средней молекулярной массе, спектроскопии ЯМР ¹H и позволяет рассчитать усредненные параметры их молекулярной структуры, на основании которой возможно создать модель гипотетической макромолекулы [36, 37]. Методом СГА рассчитывались следующие структурные параметры средних молекул смол и асфальтенов:

- f_a, f_n, f_n – относительное содержание атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурных фрагментах соответственно;
- K_a, K_n – число ароматических и нафтеновых колец соответственно;
- C_n – количество атомов углерода в парафиновых структурных фрагментах.

Определение элементного состава

Элементный состав смол и асфальтенов определялся с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube методом прямого сжигания при температуре 1200 °С с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Предел обнаружения элемента – менее 0,01 % мас.

Определение средних молекулярных масс

Молекулярные массы смол и асфальтенов измерялись методом криоскопии в нафталине путем регистрации изменения сопротивления датчика температуры при охлаждении чистого растворителя (нафталина) или раствора с определенной концентрацией исследуемого вещества. Концентрация исследуемого вещества в нафталине находилась в диапазоне 0,5-0,7 % мас. Относительная ошибка определения молекулярных масс составляла не более 5,0 % отн.

Спектроскопия ЯМР ^1H

Спектры ЯМР ^1H смол и асфальтенов получены с использованием Фурье-спектрометра Bruker AVANCE-AV-300 с рабочей частотой 300 МГц. В процессе пробоподготовки образцы растворялись в CDCl_3 ; концентрация веществ в растворе составляла 1 % мас. В качестве внутреннего стандарта использовался $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3)_3$.

Термолиз асфальтенов

Термическое разложение асфальтенов проводилось при температуре 120 °С в течение 15 мин в токе N_2 . Асфальтены (7 г) в смеси с кварцевой крошкой загружались в перфорированный кварцевый реактор (15 см³) с карманом для термопары, помещенный в кварцевую трубку (50 см³). В кварцевой трубке создавался полупроточный режим путем подачи N_2 с объемной скоростью 10-15 см³/мин. Затем кварцевая трубка с реактором и образцом устанавливалась в индукционную печь, которая управляется измерителем-регулятором ТРМ201 и осуществляет нагрев со скоростью 15 °С/мин до 120 °С, выдерживая заданную температуру в течение 8 мин с $\Delta T = 3$ °С. Создание полупроточного режима термолиза позволяет выводить продукты из реакционной зоны, минимизируя протекание вторичных реакций между образующимися низкомолекулярными соединениями, что способствует получению максимально точных данных о структуре молекулярных фрагментов асфальтенов и их способности генерировать нефтяные компоненты. Продолжительность термолиза асфальтенов обусловлена окончанием их деструкции после 8 мин выдерживания образца при 120 °С, о чем свидетельствует отсутствие образования дополнительных продуктов термолиза. Выбор температуры термолиза обусловлен тем, что в предыдущей работе [38] авторами зафиксированы эндотермические тепловые эффекты на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии исследуемых объектов в области 105-127 °С, которые могут свидетельствовать о разложении асфальтенов.

Разделение продуктов термолиза

Газообразные продукты термолиза выносились с N_2 из реакционной зоны, очищались от паров жидких продуктов в конденсаторе-холодильнике и поступали в газоуловитель с гидрозатвором, в качестве которого использовался пересыщенный водный раствор NaCl . Масса газа рассчитывалась как разность массы исходной навески асфальтенов и суммы остальных продуктов термолиза. Жидкие и твердые продукты термолиза количественно извлекались из термолитической установки в виде раствора в CHCl_3 , после чего проводилось определение содержания асфальтенов в полученной смеси по методике их определения в нефти. Мальтены подвергались разделению на масла и смолы методом жидкостной адсорбционной хроматографии в аппарате Сокслета, заполненном силикагелем марки АСК в массовом соотношении сорбента к мальтенам 40:1. Элюирование масел проводилось *n*-гексаном, смолы выделялись смесью этанол:бензол в объемном соотношении 1:1. Полученные масла и смолы отделялись от растворителя и доводились до постоянного веса.

Анализ газообразных продуктов термолиза

Состав газов определялся с использованием хроматографа «Хроматэк – Кристалл 5000.2», оборудованного детектором по теплопроводности (ДТП) и ПИД, а также колон-

кой с молекулярным ситом 13X (газ-носитель – Ar) и колонкой с Porapak R (газ-носитель – He).

Анализ масляных продуктов термолита

Состав масел, полученных в процессе термолита асфальтенов, определялся с помощью хромато-масс-спектрометрической квадрупольной системы GSMS-QP5050 Shimadzu по методу MIM (multiple ion monitoring). Разделение компонентов проводилось на капиллярной кварцевой колонке DB5-MS (30 м x 0,32 мм), результаты обрабатывались в программе GCMS Postrun Analysis. Идентификация соединений проводилась по m/z 55 (алкены), 57 (алканы), 69 (циклопентаны), 83 (циклогексаны), 91, 105, 119, 133 (алкилбензолы), 128, 142, 156, 170 (нафталины), 191, 205, 219, 233 (фенантроны), 134, 147, 161, 175 (бензотиофены), 184, 198, 212, 226 (дибензотиофены), 154, 168 (дифенилы), 132 (тетралин), 202 (пирен), 228 (хризен).

Результаты и их обсуждение

Анализ структурно-группового состава исходных асфальтенов показал, что они существенно различаются по молекулярной массе (ММ), которая в ряду асфальтены зюзековской нефти (АЗН) → асфальтены кармальского битума (АКБ) → асфальтены усинской нефти (АУН) имеет тенденцию к снижению с 2565 до 1600 а.е.м. По данным элементного состава видно, что значения $H/C_{\text{моль}}$ всех объектов близки и составляют 1,11-1,13 (табл. 2). Наиболее гетероатомными являются АЗН и АКБ, в которых содержание S и O превышает 5 и 6 % мас. соответственно, в отличие от АУН, где эти значения на 2 % мас. ниже. Таким образом, суммарное содержание гетероатомов АЗН и АКБ составляет 12,76-13,68 % мас., тогда как для АУН – 8,57 % мас.

Таблица 2. Структурно-групповой состав исходных асфальтенов

Table 2. Structural group composition of the initial asphaltenes

Параметр	Объект исследования		
	АЗН	АКБ	АУН
ММ, а.е.м.	2565	2040	1600
Элементный состав, % мас.			
N	1,76	1,39	1,16
S	5,05	5,35	3,00
O	6,87	6,02	4,41
H/C	1,11	1,13	1,12
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.			
f_a	32,8	26,3	34,0
f_n	58,7	57,5	59,3
f_n	8,5	16,2	6,7
Количество различных колец и алифатических атомов углерода, ед.			
K_a	15,3	9,9	9,4
$K_{\text{нас}}$	30,7	30,7	21,1
$C_{\text{н}}$	14,3	21,9	7,5

По распределению атомов углерода в структурных фрагментах средних молекул асфальтенов видно, что значения f_n для всех объектов близки и находятся в интервале 57,5-59,3 % отн. При этом АУН характеризуются наибольшей долей ароматического углерода (34,0 % отн.) и наименьшей долей алифатического углерода (6,7 % отн.). В структуре АКБ, напротив, содержание углерода в ароматических фрагментах минимальное и составляет 26,3 % отн., тогда как в алифатических – максимальное (16,2 % отн.). Следует отметить, что АЗН и АУН подобны по распределению атомов углерода в различных фрагментах средних молекул и разница в значениях каждого из структурных параметров не превышает 2 % отн. Распределение атомов углерода по структурным фрагментам и средняя ММ асфальтенов определяют количество ароматических и нафтеновых циклов, а также парафиновых атомов углерода в их молекулах.

В процессе термолита асфальтенов наблюдается протекание реакций деструкции с образованием газа, масел и смол (табл. 3). Несмотря на различия состава и структуры АКБ и АУН, содержание продуктов их термолита схоже, а конверсия практически идентична и превышает 13 %, в первую очередь, за счет образования смолистых веществ (10-11 % мас.). При этом доля газообразных и масляных продуктов составляет 0,6-0,7 и 1,6-2,4 % мас. соответственно. АЗН в процессе термолита проявили наибольшую стабильность: их конверсия составила 6,0 % за счет образования 1,2 % газа, 2,0 % масел и 2,8 % мас. смол.

Наличие газообразных веществ в продуктах термолита асфальтенов однозначно указывает на протекание деструктивных процессов с разрывом ковалентных связей. При этом состав газа характеризует структуру алкильных фрагментов асфальтеновых молекул. По данным табл. 4 видно, что в молекулах АЗН присутствуют алкильные цепочки различной длины в близком соотношении, о чем свидетельствует практически равное соотношение низкомолекулярных (C_1 - C_4) и высокомолекулярных (C_5 - C_7) газов. При этом следует отметить наибольшее содержание компонентов i - C_5 и i - C_7 (более 45 % мас.), отражающих общую тенденцию преобладания разветвленных структур в алифатическом обрамлении молекул АЗН. При термолите АКБ образуется более 90 % мас. компонентов C_6 - C_7 с преобладанием соединений нормального строения, что характерно и для прочих газов термолита АКБ. Таким образом, алкильная составляющая молекул АКБ представлена длинными линейными структурами. Для молекул АУН, напротив, характерно наличие коротких алифатических мостиков и заместителей, на что указывает высокое содержание компонентов C_1 - C_4 в газах термолита АУН, превышающее 75 % мас.

Таблица 3. Компонентный состав продуктов термолита асфальтенов

Table 3. The composition of asphaltene thermolysis products

Объект	Содержание компонента, % мас.			
	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены
АЗН	1,2	2,0	2,8	94,0
АКБ	0,7	2,4	10,0	86,8
АУН	0,6	1,6	11,2	86,6

В связи с существенным разбавлением газов термолитаз азотом неуглеводородные компоненты, такие как H_2S , CO , CO_2 , H_2 , не удалось идентифицировать, однако органолептически обнаружены следы S-содержащих газообразных соединений.

Основными компонентами масляных продуктов термолитаз асфальтенов являются алифатические углеводороды, содержание которых составляет не менее 80 % отн. (табл. 5). При этом в маслах термолитаз АЗН ($M_{АЗН}$) обнаружено наименьшее количество алкенов – 5,42 % отн., тогда как для масел АКБ ($M_{АКБ}$) и АУН ($M_{АУН}$) эти значения существенно выше и составляют 24,72 и 39,85 % отн. соответственно. Низкое содержание алкенов в $M_{АЗН}$ свидетельствует о минимальной деструкции их молекул, подтверждая наименьшую конверсию АЗН в процессе термолитаз. Также отличительной особенностью состава масляных продуктов термолитаз АЗН является наибольшее количество ЦГ (3,94 % отн.), в 3-8 раз превышающее их содержание в $M_{АКБ}$ и $M_{АУН}$. При этом доля каждой группы ароматических компонентов в маслах термолитаз

Таблица 4. Состав газообразных продуктов термолитаз асфальтенов

Table 4. The gas composition of asphaltene thermolysis

Объект	Содержание компонента газа, % мас.									
	C_1	C_2	C_3	i- C_4	n- C_4	i- C_5	n- C_5	i- C_6	n- C_6	i- C_7
АЗН	9,63	9,77	12,39	5,46	9,75	28,98	2,56	-	1,68	19,78
АКБ	0,58	0,65	0,79	0,42	0,93	0,91	1,39	-	88,4	5,93
АУН	19,87	27,58	29,94	2,86	1,35	-	-	5,42	12,98	-

C_1 - C_7 – сумма алканов и алкенов с числом атомов углерода 1-7 соответственно

Таблица 5. Состав масляных продуктов термолитаз асфальтенов

Table 5. The oil composition of asphaltene thermolysis

Компонент масел	Содержание, % отн.		
	$M_{АЗН}$	$M_{АКБ}$	$M_{АУН}$
Алкены	5,42	24,72	39,85
Алканы	87,38	57,13	54,11
ЦП	0,03	0,87	0,27
ЦГ	3,94	1,34	0,49
АБ	1,03	4,14	2,05
НФ	0,68	6,14	0,75
ФН	0,87	2,14	1,17
БТ	0,04	0,73	0,11
ДБТ	0,18	0,91	0,43
ДФ	0,11	0,76	0,13
Тетралин	0,10	0,26	0,27
ПАУ	0,22	0,86	0,37

ЦП, ЦГ, АБ, НФ, ФН, БТ, ДБТ, ДФ – циклопентан, циклогексан, алкилбензолы, нафталин, фенантрен, бензотиофен, дибензотиофен, дифенил и их гомологи;

ПАУ – полициклические ароматические углеводороды с числом колец 4-5

АЗН минимальна по сравнению с продуктами термолитза остальных объектов и не превышает 1 % отн., за исключением АБ. В составе M_{AKB} , напротив, содержание ароматических соединений наибольшее, среди которых значительно преобладают АБ, НФ и ФН с суммарным содержанием более 12 % отн. Количество остальных ароматических групп в маслах термолитза АКБ не превышает 1 % отн. Состав M_{AUN} занимает промежуточное место между M_{AZH} и M_{AKB} по содержанию ароматических соединений. Особенностью состава масляных продуктов термолитза АУН является наибольшее содержание алкенов (39,85 % отн.) и наименьшее содержание алканов (54,11 % отн.).

В случае столь мягкого термолитза с выносом продуктов деструкции из реакционной зоны можно утверждать, что идентифицированные соединения являются слабопреобразованными фрагментами молекул асфальтенов и характеризуют их структуру.

Смолы, выделенные из продуктов термолитза асфальтенов, обладают близкой ММ, находящейся в интервале 955-1050 а.е.м. (табл. 6). Все смолистые вещества обогащены гетероэлементами, главным образом S и O, суммарное содержание которых может превышать 10 % мас. При этом факторы ароматичности смол схожи, а их значения колеблются в интервале 38,1-39,2 % отн., тогда как доля алифатического углерода существенно различается. Так, смолы термолитза АЗН (C_{AZH}) характеризуются наибольшим значением f_n (21,4 % отн.) и C_n (13,3 ед.), что указывает на высокую стабильность алкильных фрагментов в структуре их молекул, которая, очевидно, обуславливает низкую конверсию АЗН. В смолах термолитза АКБ (C_{AKB}) наименьшее содержание алифатического углерода (5,4 % отн.), а длина заместителей в средней молекуле C_{AKB} не превышает 4 атомов углерода, хотя исходные АКБ характеризуются самой высокой долей атомов углерода в алифатических фрагментах и длинными заместителями. Вероятно, в процессе термолитза АКБ подвержены значительному разрушению алкильных структур. Смо-

Таблица 6. Структурно-групповой состав смолистых продуктов термолитза асфальтенов

Table 6. The resin structural group composition of asphaltene thermolysis

Параметр	C_{AZH}	C_{AKB}	C_{AUN}
ММ, а.е.м.	955	1050	1000
Элементный состав, % мас.			
N	1,77	1,41	1,44
S	4,97	4,8	2,58
O	6,93	7,19	5,59
H/C	1,22	1,14	1,20
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.			
f_a	38,8	38,1	39,2
f_n	39,8	56,5	47,6
f_n	21,4	5,4	13,2
Количество различных колец и алифатических атомов углерода, ед.			
K_a	6,3	6,7	6,6
$K_{нас}$	6,1	9,7	7,9
C_n	13,3	3,8	9,0

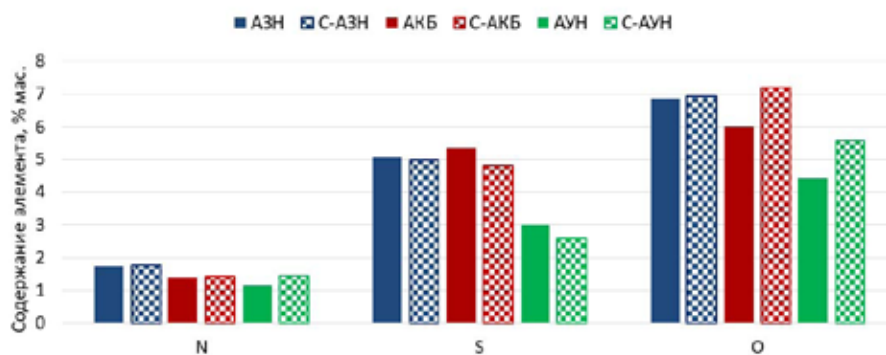


Рис. 1. Сравнение содержания гетероатомов в исходных асфальтенах и смолах их термолиза

Fig. 1. Comparison of the heteroatom content in the initial asphaltenes and resinous thermolysis products

лы термолиза АУН ($C_{\text{АУН}}$) занимают промежуточное положение по содержанию алифатического углерода между $C_{\text{АЗН}}$ и $C_{\text{АКБ}}$. Средние молекулы смол, выделенные из продуктов термолиза всех асфальтенов, схожи по строению циклической части, каждая из которых представляет собой 6-7 ароматических и 6-10 нафтеновых колец.

Сравнительный анализ элементного состава исходных асфальтенов и смол термолиза асфальтенов показал, что содержание S, N и O в $C_{\text{АЗН}}$ имеет незначительные отличия от содержания данных гетероатомов в АЗН (рис. 1). При этом в $C_{\text{АКБ}}$ и $C_{\text{АУН}}$ доля N и O выше, а S ниже, чем в соответствующих исходных асфальтенах. Если разница в содержании N не столь существенная, то в содержании S около 0,5 % мас, а O – более 1 % мас. Таким образом, суммарное содержание гетероатомов в смолах термолиза выше, чем в асфальтенах. На основании полученных данных можно утверждать, что молекулы смолистых продуктов термолиза – это структурные фрагменты асфальтенов, обогащенные гетероатомами (главным образом, кислородом) и, соответственно, имеющие в своем составе повышенное количество мощных электроноакцепторных серо-, азот- и кислородсодержащих функциональных групп и их комбинаций, способных существенно дестабилизировать слабые ковалентные взаимодействия за счет неравномерного распределения электронной плотности, тем самым снижая энергию разрыва связи, что делает возможной термодеструкцию асфальтеновых молекул при температуре 120 °C.

Анализ изменений состава и структуры асфальтенов в процессе термолиза при 120 °C показал, средняя ММ АЗН снизилась на 410 а.е.м., тогда как АКБ и АУН увеличилась на 800 и 385 а.е.м. соответственно (табл. 7). При этом изменения Н/С практически не происходит в отличие от содержания гетероатомов. Так, доля N во всех объектах снижается не столь существенно (не более чем на 0,08 % мас.), как доля S и O. При термолизе в составе АЗН количество S уменьшается на 0,08 % мас., в то время как O – на 1,39 % мас. Подобная картина наблюдается при термолизе АУН, в результате которого происходит снижение содержания S лишь на 0,02 % мас., а O более существенно – на 0,19 % мас. Изменение содержания гетероатомов в АКБ имеет иной характер: уменьшение доли S (на 0,34 % мас.) больше, чем снижение доли O (на 0,15 % мас.). В целом, все асфальтены становятся менее гетероатомными после термолиза, а их продукты, судя по составу смол, напротив, обогащены гетероатомами, следовательно, должны быть более полярными, что, вероятно, является одной из причин деструкции асфальтенов при столь низ-

Таблица 7. Изменение структурно-группового состава асфальтенов в процессе термоллиза

Table 7. Changes in the structure-group composition of asphaltenes during thermolysis

Параметр	Объект					
	АЗН		АКБ		АУН	
	Исх.	После	Исх.	После	Исх.	После
ММ, а.е.м.	2565	2155	2040	2840	1600	1985
Элементный состав, % мас.						
N	1,76	1,75	1,39	1,31	1,16	1,13
S	5,05	4,97	5,35	5,01	3,00	2,98
O	6,87	5,48	6,02	5,87	4,41	4,22
H/C	1,11	1,11	1,13	1,12	1,12	1,11
Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, % отн.						
f_a	32,8	41,8	26,3	40,1	34,0	38,6
f_n	58,7	52,3	57,5	53,0	59,3	55,2
f_n	8,5	5,9	16,2	6,9	6,7	6,2
Количество различных колец и алифатических атомов углерода, ед.						
K_a	15,3	15,7	9,9	19,8	9,4	13,2
$K_{нас}$	30,7	18,2	30,7	24,3	21,1	22,2
C_n	14,3	8,6	21,9	13,0	7,5	8,5

кой температуре. По изменению элементного состава асфальтенов видно, что N-содержащие структуры практически не участвуют в превращениях, тогда как S- и O-содержащие фрагменты асфальтеновых молекул определяют их реакционную способность при 120 °C. Основным направлением превращений, характерным для всех асфальтенов, являются увеличение фактора ароматичности со снижением доли нафтенового и алифатического углерода. Наибольшие изменения в распределении атомов углерода по структурным фрагментам происходят в АКБ, в процессе термоллиза которых увеличивается содержание углерода в ароматических структурах на 13,8 % отн. со значительной деструкцией алкильных фрагментов, приводящей к снижению f_n на 9,3 % отн. Изменения структуры АУН оказались наименее существенными: фактор ароматичности вырос на 4,6 % отн., тогда как доля алифатического углерода снизилась лишь на 0,5 % отн.

На основании полученных данных о составе и структуре продуктов термоллиза можно выделить особенности термических превращений каждого объекта. Так, деструкция средней молекулы АЗН проходит со снижением ММ за счет отщепления ~12 нафтеновых колец и ~6 алифатических атомов углерода без изменения количества ароматических циклов. Такие изменения молекулярной структуры асфальтенов согласуются с данными об их наименьшей конверсии и низком содержании алкенов в $M_{АЗН}$. В совокупности эти результаты свидетельствуют о точечном распаде наиболее слабых связей в молекулах АЗН без развития радикально-цепного механизма и отсутствия реакций рекомбинации между крупными радикалами, на что указывает снижение ММ и неизменное количество ароматических колец в АЗН после термоллиза. Термические превращения АКБ, напротив, свидетельствуют об их интенсивной деструкции

с существенным увеличением средней молекулы на 800 а.е.м. за счет рекомбинации крупных ароматических радикалов посредством коротких алкильных заместителей. При этом в процессе термолита средняя молекула АКБ теряет около 7 насыщенных циклов и 9 атомов углерода в алифатических фрагментах. Направленность превращений АУН подобна АКБ, однако глубина этих превращений меньше. Так, за счет реакций рекомбинации крупных радикалов средняя молекула АУН увеличивается на 385 а.е.м., причем наряду с ростом количества ароматических колец на 4 ед. увеличивается также число насыщенных циклов на 1 ед. и алифатических атомов углерода на 1 ед.

При выявлении химической природы ковалентных связей, подверженных распаду в процессе термолита асфальтенов при 120 °С, следует основываться на общеизвестных данных о том, что в ряду ароматические → нафтеновые → алифатические углеводороды энергия разрыва углеродного скелета по связи С–С снижается. Кроме того, увеличение длины и разветвления алкильной цепи дополнительно снижает энергетический барьер для разрушения молекул [39]. Наиболее низкими значениями энергии (относительно связи С–С) обладают гетероатомные алифатические связи С–Het и Het–Het [40], которые в нефтяных соединениях представлены, главным образом, S- и O-содержащими связями. Кислородсодержащие связи характеризуются большей энергией, чем сернистые, распад которых в алифатических дисульфидах (S–S) начинается при температурах менее 200 °С [41, 42]. Таким образом, именно деструкция алифатических гетероатомных связей должна быть ответственна за разрушение молекул асфальтенов при низких температурах, а их реакционная способность тем выше, чем больше в структуре длинных алифатических гетероатомных фрагментов. Однако высокое содержание гетероатомов и алкильного углерода не гарантирует большое количество гетероатомных алифатических связей в структуре асфальтеновых молекул, о чем свидетельствуют результаты компонентного состава продуктов термолита. Так, АЗН, содержащие наибольшее количество гетероатомов и имеющие достаточно развитое алкильное обрамление, проявили наибольшую стабильность при 120 °С в отличие от схожих по структурно-групповому составу АКБ. При этом, несмотря на существенные различия состава и структуры АКБ и АУН, состав продуктов их термолита и глубина превращений практически идентичны. Следовательно, общие данные по содержанию гетероатомов и распределению углерода по структурным фрагментам не позволяют прогнозировать реакционную способность асфальтенов при 120 °С и не оказывают прямого влияния на глубину их термических превращений в данных условиях.

Анализ экспериментальных данных показал, что в процессе термолита содержание гетероатомов в асфальтенах снижается, а образующиеся продукты (фрагменты молекул), напротив, обогащены гетероатомами относительно исходных асфальтенов. Высокое содержание гетероатомов, являющихся весьма электроотрицательными элементами, обуславливает смещение электронной плотности и увеличение дипольного момента в данном структурном фрагменте, что дополнительно дестабилизирует слабую связь, соединяющую этот фрагмент с основным ядром асфальтеновой молекулы. Кроме того, электроноакцепторные функциональные группы, обладающие отрицательным индуктивным эффектом, могут непосредственно ослаблять связь, находясь по отношению к ней в α -, β - и γ -положениях. Все перечисленные факторы снижают энергию связи и способствуют ее разрушению в более мягких условиях.

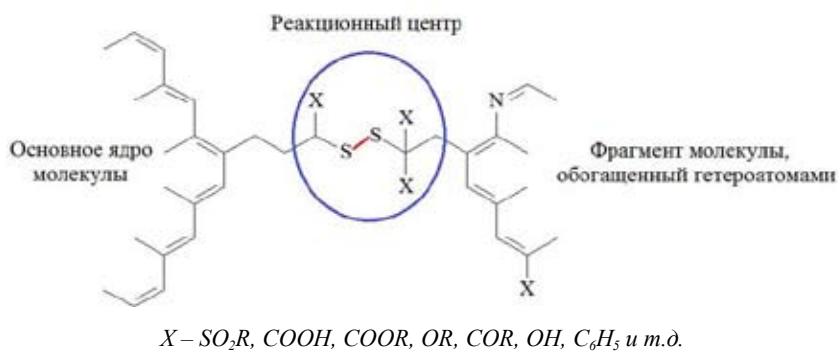


Рис. 2. Гипотетический фрагмент молекулярной структуры асфальтенов

Fig. 2. Hypothetical fragment of the asphaltene molecular structure

Для примера на рис. 2 представлен гипотетически возможный фрагмент молекулярной структуры асфальтенов, где в качестве реакционного центра выступает слабая алифатическая дисульфидная связь, дестабилизированная электроноакцепторными функциональными группами, главным образом, O-содержащими, на что указывает повышенное содержание O в продуктах термолитического разложения асфальтенов. Кроме того, основное нафтеноароматическое ядро – с одной, и небольшой структурный блок, обогащенный гетероатомами, с другой стороны, оттягивают на себя электронную плотность, дополнительно снижая энергию разрыва и без того слабой связи S–S. Таким образом, возможность термического разложения асфальтенов при максимально низких температурах зависит от трех структурных характеристик: 1) наличие слабой алифатической гетероатомной связи; 2) наличие мощных электроноакцепторных функциональных групп, дестабилизирующих слабую связь; 3) наличие нафтеноароматического структурного блока, обогащенного гетероатомами и способствующего дополнительному снижению энергии разрыва слабой дестабилизированной связи.

Выводы

1. При температуре 120 °C асфальтены тяжелых нефтей способны претерпевать термическую деструкцию за счет разрыва ковалентных связей с образованием газообразных, масляных и смолистых продуктов, суммарное содержание которых может превышать 13 % мас.
2. Различия в содержании гетероатомов и структуре углеродного скелета асфальтеновых молекул не оказывают прямого влияния на глубину их термических превращений и не позволяют прогнозировать их реакционную способность при 120 °C.
3. Иницирование термодеструкции асфальтенов происходит в реакционных центрах, представляющих собой слабую алифатическую гетероатомную связь C–Het и/или Het–Het, дестабилизированную электроноакцепторными функциональными группами и нафтеноароматическими структурными блоками с высоким содержанием гетероатомов. С увеличением в структуре молекул асфальтенов таких центров иницирования деструкции снижается их термическая стабильность и увеличивается реакционная способность при 120 °C.
4. Основным направлением термических превращений асфальтенов в процессе термолитического разложения при 120 °C является увеличение фактора ароматичности со снижением доли нафтенового и

алифатического углерода за счет отщепления низкомолекулярных фрагментов и последующей рекомбинацией крупных радикалов с увеличением ММ.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках проекта № 18-33-00478.

Список литературы

- 1 Поконова Ю.В. Нефтяные битумы. СПб: Синтез, 2005. 154 с. [Pokonova Yu.V. Petroleum bitumens. St. Petersburg: Synthesis, 2005. 154 p. (In Russ.)]
- 2 Муслимов Р.Х., Романов Г.В., Каюкова Г.П., Юсупова Т.Н., Петров С.М. Перспективы тяжелых нефтей. *ЭКО 2012*. № 1, С. 35-40. [Muslimov R.Kh., Romanov G.V., Kayukova G.P., Yusupova T.N., Petrov S.M. Heavy oil prospects. *EKO 2012*. No. 1, P. 35-40. (In Russ.)]
- 3 Ancheyta J. Modeling of processes and reactors for upgrading of heavy petroleum. Boca Raton: CRC Press, 2013. 524 p.
- 4 Alkhalidi S., Husein M.M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst. *Energy Fuels 2014*. Vol. 28, P. 643-649.
- 5 Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K., Krivtsova N.I. Cracking of natural bitumen in the presence of nanosized powders Mo and CuO. *Petroleum and Coal 2016*. Vol. 58, P. 732-735.
- 6 Liu H., Wang K., Shi Y., Gao X., Liu H., Wang B., Xu C. Hydrothermally stable macro-mesoporous materials: synthesis and application in heavy oil cracking. *RSC Advances 2014*. Vol. 4, P. 29694-29697.
- 7 Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Effect of ferrospheres as additives on composition of cracking liquid products of Mordovo-Karmal native asphalt. *Chemistry and technology of fuels and oils 2016*. No. 3, P. 31-35.
- 8 Muraza O., Galadima A. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel 2015*. Vol. 157, P. 219-231.
- 9 Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D. A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Processing Technology 2015*. Vol. 131, P. 270-289.
- 10 Takafumi S., Shota M., Masaru W., Mitsuru S., Naotsugu I. Upgrading of bitumen with formic acid in supercritical water. *Supercritical Fluids 2010*. Vol. 55(1), P. 232-240.
- 11 Morimoto M., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T. Bitumen cracking in supercritical water upflow. *Energy Fuels 2014*. Vol. 28, P. 858-861.
- 12 Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К. Акватермолиз природного битума в сверхкритических условиях в присутствии ферросфер. *Катализ в промышленности 2017*. № 2, С. 137-144. [Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Aquathermolysis of natural bitumen under supercritical conditions in the presence of ferrospheres. *Catalysis in industry 2017*. No. 2, P. 137-144. (In Russ.)]
- 13 Tumanyan B.P., Igonina A.Yu. Current aspects of thermolysis of petroleum feedstock. *Chemistry and technology of fuels and oils 2005*. Vol. 41(2), P. 159-161.
- 14 Тараканов Г.В., Нурахмедова А.Ф. Термическая переработка нефтяных и газоконденсатных остатков в среде водорода. *Вестник Астраханского Государственного технического университета 2015*. № 1, С. 32-40. [Tarakanov G.V., Nurakhmedova A.F. Thermal processing of

oil and gas condensate residues in a hydrogen environment. *Bulletin of Astrakhan State Technical University* 2015. No. 1, P. 32-40. (In Russ.)]

15 Kapustin V.M., Glagoleva V.F. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (Review). *Petroleum Chemistry* 2016. Vol. 56(1), P. 1-9.

16 Dmitriev D.E., Golovko A.K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils. *Petroleum chemistry* 2010. Vol. 50(2), P. 106-113.

17 Zaytseva O.V., Magomadov E.E., Kadiev Kh.M., Chernysheva E.A., Kapustin V.M., Khadzhiev S.N. A study of structural transformations of asphaltene molecules during hydroconversion of vacuum residue at various temperatures in the presence of nanosized molybdenum disulfide particles. *Petroleum chemistry* 2013. Vol. 53(5), P. 309-315.

18 Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К. Изменение структурных характеристик смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья в термических процессах. *Технологии нефти и газа* 2016. № 4, С. 24-32. [Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Changes in the structural characteristics of resins and asphaltenes of heavy hydrocarbon raw materials in thermal processes. *Oil and gas technology* 2016. No. 4, P. 24-32. (In Russ.)]

19 Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Destruction of resins and asphaltenes of natural bitumen on a nickel-containing catalyst. *Chemistry for sustainable development* 2017. Vol. 25(1), P. 79-84.

20 Rogel E., Witt M. Asphaltene characterization during hydroprocessing by ultrahigh-resolution fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(4), P. 3409-3416.

21 Montanari L., Alessi A., Flego C., Salvalaggio M., Carati C., Bazzano F., Landoni A. Molecular evolution of asphaltene from petroleum residues after different severity hydroconversion by EST process. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(4), P. 3729-3737.

22 Jin N., Wang G., Han S., Meng Y., Xu C., Gao J. Hydroconversion behavior of asphaltenes under liquid-phase hydrogenation conditions. *Energy Fuels* 2016. Vol. 30(4), P. 2594-2603.

23 Chacon-Patino M.L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J.A., Gomez-Escudero A., Combariza M.Y. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry. *Energy Fuels* 2015. Vol. 29(10), P. 6330-6341.

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 maltenes and asphaltenes fractions in toluene. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(4), P. 3868-3877.

25 Liu Q.-K., Xu Y., Tan X.-C., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K. Pyrolysis of asphaltenes in subcritical and supercritical water: influence of H-donation from hydrocarbon surroundings. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(4), P. 3620-3628.

26 Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. Hydrothermal transformations of asphaltenes. *Petroleum chemistry* 2012. Vol. 52(1), P. 5-14.

27 Rueda-Velasquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R. Characterization of asphaltene building blocks by cracking under favorable hydrogenation conditions. *Energy Fuels* 2013. Vol. 27(4), P. 1817-1829.

28 Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. Сравнительная характеристика состава продуктов флэш-пиролиза фракций смол и асфальтенов усинской нефти. *Известия Том-*

ского политехнического университета 2011. Т. 319(3), С. 129-133. [Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Comparative characteristics of the composition of the products of flash pyrolysis fractions of resins and asphaltenes of Usinsk oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University* 2011. Vol. 319(3), P. 129-133. (In Russ.)]

29 Ruger C.P., Neumann A., Sklorz M., Schwemer T., Zimmermann R. Thermal analysis coupled to ultrahigh resolution mass spectrometry with collision induced dissociation for complex petroleum samples: heavy oil composition and asphaltene precipitation effects. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(12), P. 13144-13158.

30 Антипенко В.Р., Титов В.И. Выделение и характеристика асфальтенов нефтей Западной Сибири. *Нефтехимия* 1974. Т. 14(4), С. 507-511. [Antipenko V.R., Titov V.I. Isolation and characteristics of asphaltenes from West Siberian oils. *Petroleum chemistry* 1974. Vol. 14(4), P. 507-511. (In Russ.)]

31 Grin'ko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock. *Petroleum Chemistry* 2012. Vol. 52(4), P. 221-227.

32 Korneev D.S., Melenevskii V.N., Pevneva G.S., Golovko A.K. Group composition of hydrocarbons and hetero compounds in stepwise-thermolysis products of asphaltenes from Usa oil. *Petroleum chemistry* 2018. Vol. 58(3), P. 179-185.

33 Grin'ko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. *Petroleum Chemistry* 2014. Vol. 54(1), P. 42-47.

34 Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Composition and structure changes of asphaltenes of oil from the Usinsk field during sequential stepwise thermal decomposition. *Chemistry for sustainable development* 2018. Vol. 26(2), P. 225-230.

35 Naghizada N., Prado G.H.C., de Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100-250 °C conversion of asphaltenes. *Energy Fuels* 2017. Vol. 31(7), P. 6800-6811.

36 Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти. *Нефтехимия* 1984. № 4, С. 450-459. [Kam'yanov V.F., Bol'shakov G.F. Structural group analysis of oil components. *Petroleum chemistry* 1984. No. 4, P. 450-459. (In Russ.)]

37 Dmitriev D.E., Golovko A.K. Modelling the molecular structures of petroleum resins and asphaltenes and their thermodynamic stability calculation. *Chemistry for sustainable development* 2010. Vol. 18(2), P. 171-180.

38 Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К. Изучение термической стабильности нефтяных асфальтенов методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Тезисы докладов Международных конференций «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций» и «Химия нефти и газа» в рамках Международного симпозиума «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций» 2018. С. 599-600. [Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. The study of the thermal stability of oil asphaltenes by the method of differential scanning calorimetry. Abstracts of the International Conferences "Perspective materials with a hierarchical structure for new technologies and reliable designs" and "Chemistry of oil and gas" in the International Symposium "Hierarchical materials: development and applications for new technologies and reliable designs" 2018. P. 599-600. (In Russ.)]

39 Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: Химия, 1985. 280 с. [Magaril R.Z. Theoretical foundations of chemical refining processes. Leningrad: Khimiya, 1985. 280 p. (In Russ.)]

40 Гурвич Л.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с. [Gurvich L.V. Energy of breaking chemical bonds. Ionization potentials and electron affinity. Moscow: Nauka, 1974. 351 p. (In Russ.)]

41 Voronkov M.G., Deryagina E.N. Thermal transformations of organic compounds of divalent sulfur. *Russian chemical reviews* 2000. Vol. 69(1), P. 81-94.

42 Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти. М.: Наука, 1970. 204 с. [Karaulova E.N. Chemistry of oil sulphides. Moscow: Nauka, 1970. 204 p. (In Russ.)]