

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА АСФАЛЬТЕНОВ НА ВЫХОД ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО И КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ КАРМАЛЬСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Н.Н. Свириденко, Х.Х. Уразов, Н.С. Сергеев

Никита Николаевич Свириденко (ORCID 0000-0001-5700-8474) *, Хошим Хошимович Уразов (ORCID 0000-0002-3613-1040), Никита Сергеевич Сергеев (ORCID 0000-0003-1743-0624)

Лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти, Институт химии нефти СО РАН, Академический просп., 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com *, urazovhh@gmail.com, falpa2@yandex.ru

В работе изучен состав продуктов термического и каталитического крекинга смесей деасфальтизированной нефти Кармальского месторождения с содержанием асфальтенов 0,0, 5,2 и 10,4%мас. Эксперименты были проведены при температуре 450 °С и продолжительности 100 мин. В качестве катализатора использовали смесь порошков карбида вольфрама и нихрома в количестве 0,1%мас. Установлено, что присутствие катализатора NiCrWC при крекинге смесей деасфальтизированной нефти с различным содержанием асфальтенов способствует увеличению выхода масел, бензиновых и дизельных фракций и снижению выхода кокса и асфальтенов по сравнению с термкрекингом. При каталитическом крекинге всех исследуемых смесей суммарный выход бензиновых и дизельных фракций превышает 70%мас. Отмечается, что с увеличением содержания асфальтенов при каталитическом крекинге выход бензиновых фракций снижается, а дизельных увеличивается. Показано, что в составе масел при термкрекинге смесей нефти с различным содержанием асфальтенов снижается содержание насыщенных и моноароматических углеводородов, и увеличивается содержание биароматических и триароматических. Показано, что наличие асфальтенов влияет на образование полиароматических углеводородов. При каталитическом крекинге увеличивается содержание насыщенных, моноароматических и биароматических углеводородов, а триароматических и полиароматических снижается. Усредненная структура исходных молекул асфальтенов претерпевает значительные изменения в процессе каталитического крекинга. Молекулы асфальтенов уменьшаются в размерах, становятся одноблочными и более ароматичными, с гораздо меньшим количеством атомов углерода в насыщенных фрагментах. Также данный катализатор способствует снижению содержания гетероатомов в составе образующихся асфальтенов.

Ключевые слова: асфальтены, смолы, углеводороды, структурно-групповой анализ, бензин, дизельное топливо

THE EFFECT OF ASPHALTENES QUANTITY ON THERMAL AND CATALYTIC CRACKING PRODUCT YIELD OF HEAVY OIL FROM KARMALSKOYE FIELD

N.N. Sviridenko, Kh.Kh. Urazov, N.S. Sergeyev

Nikita N. Sviridenko (ORCID 0000-0001-5700-8474), Khoshim Kh. Urazov (ORCID 0000-0002-3613-1040), Nikita S. Sergeyev (ORCID 0000-0003-1743-0624)

Laboratory of Hydrocarbons and High Molecular Oil Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskii ave., 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: nikita26sviridenko@gmail.com *, urazovhh@gmail.com, falpa2@yandex.ru

The study investigated the composition of products resulting from thermal and catalytic cracking of mixtures of deasphaltenized oil from the Karmalskoye field with asphaltenes content of 0.0, 5.2, and 10.4wt.%. The experiments were conducted at a temperature of 450 °C for a duration of 100 min. The catalyst used was a mixture of tungsten carbide and nichrome powders (NiCrWC), in an amount of 0.1%wt. The presence of the NiCrWC additive during cracking of mixtures of deasphaltenized oil with different asphaltenes content has been shown to increase the yield of oils, gasoline, and diesel fractions while reducing the yield of coke and asphaltenes compared to thermal cracking. During the catalytic cracking of all the mixtures studied, the combined yield of gasoline and diesel fractions exceeds 70%wt. It is important to note that an increase in asphaltenes content during catalytic cracking results in a decrease in the yield of gasoline fractions and an increase in the yield of diesel fractions. Studies have demonstrated that the thermal cracking of heavy oil mixtures with different asphaltene contents results in a decrease in the contents of saturated and monoaromatic hydrocarbons, while the contents of biaromatic and triaromatic hydrocarbons increase. Additionally, the presence of asphaltenes has been found to impact the formation of polyaromatic hydrocarbons. During catalytic cracking, the content of saturated, monoaromatic, and biaromatic hydrocarbons increases, while the content of triaromatic and polyaromatic hydrocarbons decreases. During catalytic cracking, the average structure of asphaltene molecules undergoes significant changes. The molecules become smaller, more aromatic, and monoblock, with fewer carbon atoms in the saturated moieties. This catalyst also helps reduce the amount of heteroatoms in the resulting asphaltenes.

Keywords: asphaltenes, resins, hydrocarbons, structural group analysis, gasoline, diesel fuel

Для цитирования:

Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Сергеев Н.С. Влияние количества асфальтенов на выход продуктов термического и каталитического крекинга тяжелой нефти Кармальского месторождения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 76–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.6t.

For citation:

Sviridenko N.N., Urazov Kh.Kh., Sergeyev N.S. The effect of asphaltenes quantity on thermal and catalytic cracking product yield of heavy oil from Karmalskoye field. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 76–84. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.6t.

ВВЕДЕНИЕ

Резкий рост населения привел к непрерывному развитию мировой экономики и индустриализации и, соответственно, огромному спросу на энергию. Традиционно этот спрос покрывался за счет ресурсов маловязкой сырой нефти [1]. В связи с нехваткой этих запасов необходима разработка технологий, способных улучшить процессы разведки, транспортировки и переработки нетрадиционного углеводородного сырья (сланцевой нефти, битума, тяжелой нефти и сверхтяжелой нефти), которые составляют 60–70% подтвержденных запасов сырой нефти по всему миру [2–3].

В настоящее время существует несколько коммерческих способов облагораживания такого сырья (компаундирование нефти с легкими фракциями для снижения вязкости, деасфальтизация) и переработки тяжелого углеводородного сырья – термолитические (коксование, висбрекинг) и каталитические/гидрогенизационные процессы [4–8]. Термопроцессы потребляют большое количество

энергии, характеризуются образованием загрязняющих веществ, производством значительного количества кокса, имеют короткие рабочие циклы [9–12]. Для переработки тяжелого нефтяного сырья гидрокрекингом требуются значительные капитальные вложения, процесс характеризуется высокими эксплуатационными расходами и необходимостью затрат на предварительную подготовку сырья, а также дезактивацией каталитических систем [13–18].

Поиск каталитических систем, обладающих крекирующей активностью в отношении высокомолекулярных компонентов тяжелого нефтяного сырья (тяжелых масел, смол, асфальтенов) с гидро-дегидрирующей функцией перераспределения внутримолекулярного водорода, остается актуальным. Одним из ключевых факторов, определяющих относительную стабильность сырой нефти, являются асфальтены, их структура и содержание [19–20]. При этом они могут являться потенциальными источниками легких углеводородов, образующихся при термическом и каталитическом крекинге [21–24].

Одними из перспективных модифицирующих компонентов для катализаторов рассматриваются карбиды или сульфиды молибдена, вольфрама или металлов VIII группы [25-28]. Они обладают гидро-дегидрирующими функциями, а также устойчивы к сере. Целью настоящего исследования являлось установление влияния количества асфальтенов на выход и состав продуктов термического и каталитического крекингов тяжелой нефти.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования были приготовлены модельные смеси на основе деасфальтизированной нефти Кармальского месторождения с добавлением различного количества асфальтенов, выделенных из этой же нефти путем осаждения *n*-гексаном. Количество асфальтенов в смесях составляло 0, 5,2 и 10,4 % мас. Компонентный и фракционный составы смесей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Компонентный и фракционный составы модельных смесей

Table 1. Component and fractional compositions of model mixtures

Параметр	Содержание, % мас.		
Асфальтены	0,0	5,2	10,4
Смолы	25,8	24,5	22,8
Масла	74,2	70,3	66,8
Фракционный состав, % мас.			
НК-200 °С	7,1	6,7	6,4
200-360 °С	36,5	34,6	32,9
> 360 °С	56,4	58,7	60,7

Крекинг образцов в присутствии катализатора и без проводили в автоклаве объемом 12 см³ при температуре 450 °С и продолжительности 100 мин. Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Количество добавки WC/Ni-Cr составляло 0,1 % мас. [29]. Условия крекинга выбраны на основании результатов исследований, изложенных в работе [29].

Методика определения содержания смол, асфальтенов и масел в продуктах крекинга описана в работе [30]. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М».

Расчет средних структурных параметров проводили по эмпирическим формулам на основе ¹H-ЯМР данных, элементного анализа и значений молекулярной массы [31-32]. Спектры ¹H-ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра

AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Средние молекулярные массы асфальтенов измеряли криоскопией в нафталине. Элементный состав асфальтенов определяли на CHNS-анализаторе 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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав продуктов термического и каталитического крекинга тяжелой нефти с различным содержанием асфальтенов приведен в табл. 2. Количество асфальтенов при термокрекинге влияет на выход побочных продуктов. Чем больше асфальтенов содержится в нефти, тем больше выход продуктов уплотнения и меньше газообразных продуктов. Помимо этого, наблюдается и снижение деструкции смол и асфальтенов, что косвенно влияет на выход светлых фракций.

Добавление катализатора способствует замедлению коксообразования. В то же время каталитический крекинг деасфальтизированной нефти приводит снижению выхода газообразных продуктов в 3,5 раза, тогда как присутствие асфальтенов (5,2 и 10,4 % мас.) при каталитическом крекинге способствует большему выходу газообразных продуктов. Вероятно, за счет реакций деалкилирования асфальтенов на поверхности катализатора увеличивается выход газообразных продуктов. Во всех экспериментах с катализатором выход масел превышает 80 % мас., также отмечается, что катализаторы способствуют замедлению не только коксообразования, но и деструкции асфальтенов в компоненты с меньшей молекулярной массой (газ, масла и смолы), на что указывает снижение значения Σ асфальтены+кокс.

Вследствие того, что кокс образуется только из асфальтенов, то можно рассчитать, сколько асфальтенов разрушается с образованием жидких (масел и/или смол) или газообразных продуктов крекинга. Это количество рассчитывается по разнице, исходного содержания асфальтенов в смеси и Σ асфальтены + кокс. Особенно это заметно для эксперимента с содержанием асфальтенов 10,4%, из которых 5,3 % мас. разрушилось с образованием газа, масел и смол. Содержание светлых фракций при каталитическом крекинге во всех экспериментах превышает 70 % мас. и несколько снижается (от 1,4 до 4,1 % мас.) при увеличении содержания асфальтенов от 0,0 до 10,4 % мас.

Таблица 2

Состав продуктов термо- и каталитического крекинга тяжелой нефти
 Table 2. Composition of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil

Содержание, % мас.	Содержание, асфальтенов в смеси, % мас.								
	0			5,2			10,4		
	И*	Т*	К*	И	Т	К	И	Т	К
кокс	0,0	1,9	0,6	0,0	2,0	1,4	0,0	2,4	1,3
газ	0,0	7,5	2,1	0,0	1,8	4,6	0,0	3,2	3,4
масла	74,2	82,3	87,4	70,3	72,9	83,1	66,8	67,3	80,6
смолы	25,8	6,3	8,6	24,5	17,9	8,5	22,8	18,8	10,8
асфальтены	0,0	2,0	1,3	5,2	5,4	2,4	10,4	8,3	3,8
Σ асфальтены+кокс	0,0	3,9	1,9	5,2	7,4	3,8	10,4	10,7	5,1
Фракционный состав, % мас.									
НК–200 °С	7,1	21,9	25,6	6,7	12,7	21,6	6,4	8,5	16,0
200–360 °С	36,5	44,4	48,8	34,6	39,4	51,4	32,9	34,8	54,3
>360 °С	56,4	24,3	22,9	58,7	44,1	21,0	60,7	51,1	25,0

Примечание: И – исходная нефть, Т – крекинг, К – каталитический крекинг

Note: И – initial oil, Т – cracking, К – catalytic cracking

Для более детального изучения влияния количества асфальтенов на состав продуктов крекинга было проведено разделение масел на более узкие фракции – насыщенные углеводороды (УВ), моно-, би- три- и полиароматические УВ (рис.). Как видно из представленных данных, с увеличением количества асфальтенов в нефти при термическом крекинге (Т), в сравнении с исходными образцами (И), наблюдается несколько закономерностей:

- незначительно снижается содержание насыщенных и моноароматических УВ;

- резко увеличивается содержание триароматических УВ и снижается для полиароматических УВ.

- для биароматических УВ наблюдается незначительное снижение, а далее резкое снижение этих УВ.

Все это указывает на то, что частично фрагменты при деструкции асфальтенов способствуют образованию триароматических УВ, а на образование смол и далее асфальтенов расходуются полиароматические УВ и в меньшей степени биароматические.

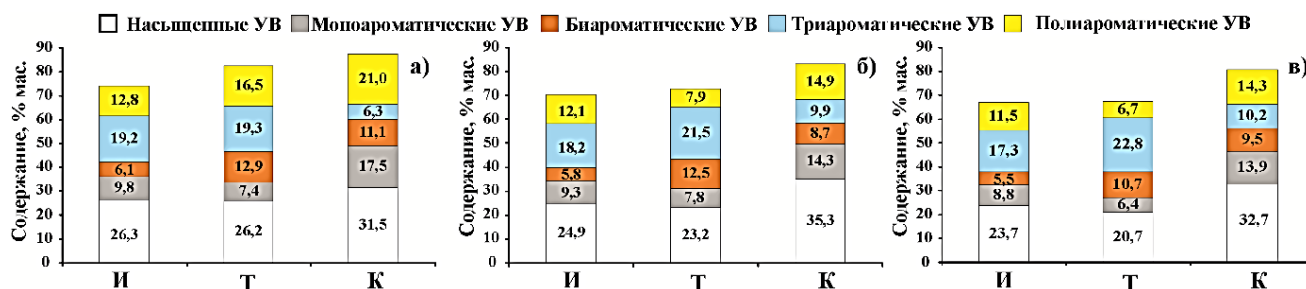


Рис. Хроматографический анализ масел исходных объектов и после термического и каталитического крекингов: а) деасфальтанизат нефти; б) нефть с содержанием асфальтенов 5,2%мас.; в) нефть с содержанием асфальтенов 10,4%мас.

Fig. Chromatographic analysis of oils from the original objects, as well as after thermal and catalytic cracking: а) oil deasphaltanizate; б) oil with an asphaltene content of 5.2%wt; and в) oil with an asphaltene content of 10.4%wt.

В то же время при каталитическом крекинге (К) наблюдается изменение протекающих реакции и значительное увеличение количества масел. В сравнении с термокрекингом во всех экспериментах:

– увеличивается содержание насыщенных, моно- и полиароматических УВ;

– снижается содержание би- и триароматических УВ.

Отмечается, что содержание асфальтенов в

исходном сырье влияет на образование насыщенных и полиароматических УВ за счет реакций деалкилирования алифатических заместителей по связи С–С и отрыва структурных блоков в асфальтенах. В то же время снижение моно- и триароматических УВ при увеличении содержания асфальтенов в смеси, возможно, объясняется, как замедлением их образования, так и их участием в реакциях конденсации по пути: компоненты масел => смолы => асфальтены.

В данной работе методом структурно-группового анализа были изучены вторичные асфальтены, образующиеся в процессах термического и каталитического крекинга. Результаты анализа представлены в табл. 3.

Исходные асфальтены, представляют собой смесь гетероорганических молекул со средним составом $C_{130}H_{159,4}N_{3,0}S_{3,9}O_{2,2}$, состоящих преимущественно из 3 блоков (m_a). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 38 атомов углерода, объединенных в 6 нафтеново-ароматических циклов. Показано, что доля атомов углерода, заключенная в ароматические структуры, составляет почти половину от общего их числа – 45,0%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах и их средняя длина составляют 33,9 и 3,80 атомов углерода соответственно. Также исходные асфальтены содержат 3 атома азота, 4 – серы и 2 – кислорода. Из этого следует, что на каждый структурный блок условно приходится 0,88 атомов N*, 1,14 атомов S* и 0,64 атомов O*. Такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп карбоновых кислот, тиофеновых структур и сложноэфирных и сульфидных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

При крекинге (Т) деасфальтизированной нефти асфальтены образуются за счет реакций конденсации компонентов масел и смол, и представлены одноблочными молекулами со средним составом $C_{51,9}H_{30,1}N_{1,0}S_{1,0}O_{4,0}$. Образование данных асфальтенов протекает за счет реакций ароматизации ($H/C = 0,58$ и $f_a = 79,2$) и деалкилирования ($C_n = 5,8$ со средней длиной (n) = 2,38), в которых участвует значительное количество кислородсодержащих соединений. Продукты каталитического крекинга исследованного сырья по своей структуре отличаются от продуктов термокрекинга. Так значение атомного отношения H/C выше и составляет 0,70, что в свою очередь сказывается на $f_a = 72,1$ и средней длине алифатических заместителей, которое увеличилось с 2,38 до 2,93. Присутствие катализатора приводит к образованию меньшего количества асфальтенов (табл. 1). В формировании вторичных асфальтенов участвует меньше атомов кислорода и больше серы, что указывает на несколько другой протекающий механизм.

При крекинге (Т) нефти с содержанием асфальтенов 5,2% мас., их структура изменяется незначительно, они представлены преимущественно четырехблочными молекулами со средним составом $C_{111,6}H_{123,4}N_{2,5}S_{3,0}O_{4,7}$. Средний структурный

блок такой молекулы уменьшается и состоит из 31 атомов углерода, объединенных в 5,6 нафтеново-ароматических циклов. Показано, что доля атомов углерода, заключенная в ароматические структуры, составляет почти половину от общего их числа – 55,1%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах и их средняя длина составляют 21,9 и 3,56 соответственно, что указывает на отрыв алифатических заместителей. На каждый структурный блок условно приходится 0,69 атомов N*, 0,83 атомов S* и 1,30 атомов O*. Такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что в образовании асфальтенов участвуют кислородсодержащие соединения, тогда как азот и сера участвуют в образовании кокса.

При каталитическом крекинге (К) нефти с содержанием асфальтенов 5,2 % мас. реакции крекинга протекают интенсивнее. Так молекула становится одноблочной со средним составом $C_{51,1}H_{36,5}N_{0,9}S_{1,2}O_{3,6}$. Средняя молекулярная масса асфальтенов снижается до 759 а.е.м., что в 2,5 раза меньше, чем молекулярная масса асфальтенов исходной нефти, и в 2 раза меньше, чем молекулярная масса асфальтенов после термокрекинга нефти. Средний структурный блок такой молекулы увеличивается и состоит из 50 атомов углерода, объединенных в 15,3 нафтеново-ароматических циклов. Преобладают в такой молекуле ароматические циклы, их почти в 5 раз больше, чем нафтеновых, тогда как при термокрекинге ароматических циклов больше всего в 1,9 раза. Вследствие этого молекула более ароматична – $f_a = 79,2$. За счет реакций деалкилирования количество атомов углерода в алифатических фрагментах и их средняя длина снижаются до 5,2 и 2,73 соответственно. На каждый структурный блок условно приходится 0,88 атомов N*, 1,18 атомов S* и 3,53 атомов O*. Катализатор ускоряет реакции крекинга асфальтенов (ароматизации и деалкилирования).

При крекинге (Т) нефти с содержанием асфальтенов 10,4 % мас. молекулы преимущественно двухблочные со средним составом $C_{97,6}H_{72,0}N_{2,0}S_{2,5}O_{6,5}$. Средний структурный блок такой молекулы укрупняется и состоит из 55,8 атомов углерода. Количество нафтеново-ароматических циклов в среднем структурном блоке составляет 15,9. Молекула высокоароматична, фактор ароматичности составляет 71,5. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах и их средняя длина составляют 18,6 и 2,46 соответственно. На каждый структурный блок условно приходится 1,14 атомов N*, 1,43 атомов S* и 3,71 атомов O*.

При крекинге нефти с содержанием асфальтенов 10,4 % мас. реакции крекинга протекают быстрее (ароматизации и деалкилирования). Азот- и серо-содержащие фрагменты в большей степени участвуют в образовании вторичных асфальтенов.

При каталитическом крекинге (К) нефти с высоким содержанием асфальтенов молекула асфальтенов становится одноблочной со средним составом $C_{59,2}H_{40,8}N_{1,2}S_{1,6}O_{4,8}$ и значением молекулярной массы – 895 а.е.м. В среднем структурном

блоке увеличивается содержание атомов углерода до 55,8 за счет ароматических структур. Основными отличиями в составе продуктов каталитического крекинга нефти с исходным содержанием асфальтенов 10,4 % мас. по сравнению с каталитическим крекингом нефти с содержанием асфальтенов 5,2 % мас. является повышенное содержание гетероатомов. На каждый структурный блок здесь условно приходится 1,16 атомов N*, 1,55 атомов S* и 4,66 атомов O*.

Таблица 3

Структурно-групповые характеристики исходных асфальтенов и выделенных из жидких продуктов крекинга тяжелой нефти

Table 3. Structural and group characteristics of initial asphaltenes and those isolated from liquid cracking products of heavy oil

Параметры	Исходные асфальтены	Содержание, асфальтенов в смеси, % мас.					
		0		5,2		10,4	
		T*	K*	T*	K*	T*	K*
Средняя молекулярная масса, а.е.м.							
ММ, а.е.м.	1921	763	820	1668	759	1455	895
Число атомов в средней молекуле:							
C	130,0	51,9	56,0	111,6	51,1	97,6	59,2
H	159,4	30,1	39,1	123,4	36,5	72,0	40,8
N	3,0	1,0	1,1	2,5	0,9	2,0	1,2
S	3,9	1,0	1,4	3,0	1,2	2,5	1,6
O	2,2	4,0	3,0	4,7	3,6	6,5	4,8
H/C	1,23	0,58	0,70	1,11	0,71	0,74	0,69
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах							
f _а	45,0	79,2	72,1	55,1	79,2	71,5	73,3
Среднее число блоков в молекуле							
m _а	3,41	1,06	1,08	3,60	1,02	1,75	1,03
Количество колец в средней молекуле:							
K _а	12,6	15,0	14,6	13,1	12,9	22,1	15,0
K _{нас}	9,4	2,3	2,7	7,0	2,7	5,7	3,1
Количество атомов углерода							
C _а	58,6	41,1	40,4	61,5	36,7	69,8	43,4
C _п	33,9	5,8	5,5	21,9	5,2	9,2	5,5
C _н	37,5	5,0	10,1	28,2	9,3	18,6	10,3
Средняя длина алифатических заместителей							
n	3,80	2,38	2,93	3,56	2,73	2,46	2,54

Примечание: f_a – фактор ароматичности; m_a – количество блоков в усредненной молекуле; K_a и K_{нас} – количество ароматических и нафтеновых колец; C_a, C_п и C_н – количество ароматических, парафиновых и нафтеновых атомов углерода; n – средняя длина алкильных заместителей

Note: f_a – aromaticity factor; m_a is the number of blocks in an average molecule; K_a and K_{нас} – the number of aromatic and naphthenic rings; C_a, C_п and C_н – the number of aromatic, paraffin and naphthenic carbon atoms; n – average length of alkyl substituents

ВЫВОДЫ

Установлено, что при каталитическом крекинге тяжелой нефти с разным количеством асфальтенов образуется более 70% мас. светлых фракций. Показано, что чем больше асфальтенов в смеси при каталитическом крекинге, тем больше образуется дополнительно светлых фракций по сравнению с термическим крекингом. Выявлено,

что катализатор не только замедляет коксообразование, но и деструкцию асфальтенов с образованием компонентов меньшей молекулярной массы.

Показано, что при каталитическом крекинге деасфальтизированной нефти реакции коксо- и асфальтенообразования замедляются, что приводит к тому, что вторичные асфальтены крупнее, менее ароматичны и имеют больше алифати-

ческих заместителей. Установлено, что при термокрекинге нефти асфальтены способствуют образованию триароматических УВ, а при каталитическом крекинге – образованию насыщенных и полиароматических УВ. Выявлено, что при каталитическом крекинге нефти образуются одноблочные высокоароматичные вторичные асфальтены с низким количеством атомов углерода в алифатических фрагментах и атомным отношением Н/С.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

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

The research was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWRN-2021-0005).

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin. A.V. Development of a catalyst based on mixed iron oxides for intensification the production of heavy hydrocarbon feedstocks. *Fuel*. 2022. V. 312. P. 123005. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.123005.
2. Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Tazeev D., Abilova G., Yakubova S., Yakubov M. Impact of Asphaltenes on the Adsorption Behavior of Petroleum Vanadyl Porphyrins: Kinetic and Thermodynamic Aspects. *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 14527–14541. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01495.
3. Maity S.K., Ancheyta, J., Marroquín, Catalytic G. Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 5. P. 2809–2816. DOI: 10.1021/ef100230k.
4. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review. *Fuel*. 2021. V. 288. P. 119686. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119686.
5. Garcia F.J.O., Arroyo J.A.M., Sánchez P.F., Juárez E.M., Esquivel J.M.D. Hydrocracking kinetics of a heavy crude oil on a liquid catalyst. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 7. P. 6794–6799. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00639.
6. Chen S.-L., Jia S.-S., Luo Y.-H., Zhao S.-Q. Mild cracking solvent deasphalting: a new method for upgrading petroleum residue. *Fuel*. 1994. V. 73. P. 439–442. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90100-7.
7. Pei S., Huang L., Zhang L., Ren S. Experimental study on thermal cracking reactions of ultra-heavy oils during air injection assisted in-situ upgrading process. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 195. P. 107850. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107850.
8. Zhang X., Yan L., Yu G., Zhang S., Dai W. Simulation of heavy-oil thermal cracking process on the basis of carbon number-based component approach. *Comput. Aided Chem. Eng.* 2005. V. 20. P. 469–474. DOI: 10.1016/S1570-7946(05)80200-7.
9. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Свириденко Ю.А., Мерзигот М.И. Кинетические закономерности образования и деструкции производных тиофена при термообработке продуктов окисления высокосернистого вакуумного газойля. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 32–41. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.15t.
10. Carrillo J.A., Corredor L.M. Upgrading of heavy crude oils: Castilla. *Fuel Proc. Technol.* 2013. V. 109. P. 156–162. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.059.

REFERENCES

1. Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Mukhamatdinova R.E., Affane B., Vakhin. A.V. Development of a catalyst based on mixed iron oxides for intensification the production of heavy hydrocarbon feedstocks. *Fuel*. 2022. V. 312. P. 123005. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.123005.
2. Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Tazeev D., Abilova G., Yakubova S., Yakubov M. Impact of Asphaltenes on the Adsorption Behavior of Petroleum Vanadyl Porphyrins: Kinetic and Thermodynamic Aspects. *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 14527–14541. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.1c01495.
3. Maity S.K., Ancheyta, J., Marroquín, Catalytic G. Aquathermolysis Used for Viscosity Reduction of Heavy Crude Oils: A Review. *Energy Fuels*. 2010. V. 24. N 5. P. 2809–2816. DOI: 10.1021/ef100230k.
4. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K. Slurry phase hydrocracking of heavy oil and residue to produce lighter fuels: An experimental review. *Fuel*. 2021. V. 288. P. 119686. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119686.
5. Garcia F.J.O., Arroyo J.A.M., Sánchez P.F., Juárez E.M., Esquivel J.M.D. Hydrocracking kinetics of a heavy crude oil on a liquid catalyst. *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 7. P. 6794–6799. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00639.
6. Chen S.-L., Jia S.-S., Luo Y.-H., Zhao S.-Q. Mild cracking solvent deasphalting: a new method for upgrading petroleum residue. *Fuel*. 1994. V. 73. P. 439–442. DOI: 10.1016/0016-2361(94)90100-7.
7. Pei S., Huang L., Zhang L., Ren S. Experimental study on thermal cracking reactions of ultra-heavy oils during air injection assisted in-situ upgrading process. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2020. V. 195. P. 107850. DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107850.
8. Zhang X., Yan L., Yu G., Zhang S., Dai W. Simulation of heavy-oil thermal cracking process on the basis of carbon number-based component approach. *Comput. Aided Chem. Eng.* 2005. V. 20. P. 469–474. DOI: 10.1016/S1570-7946(05)80200-7.
9. Krivtsov E.B., Goncharov A.V., Sviridenko Y.A., Merzhigot M.I. Kinetic patterns of formation and destruction of thiophene derivatives during heat treatment of oxidation products of high-sulfur vacuum gas oil. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 32–41 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.15t.
10. Carrillo J.A., Corredor L.M. Upgrading of heavy crude oils: Castilla. *Fuel Proc. Technol.* 2013. V. 109. P. 156–162. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.09.059.

11. **Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.** Термические превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. С. 341–347. DOI: 10.31857/S0028242120030089.
12. **Shi Q., Zhao S., Zhou Y., Gao J., Xu C.** Development of heavy oil upgrading technologies in China. *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 36. P. 1–19. DOI: 10.1515/revce-2017-0077.
13. **Alonso-Ramírez G., Sánchez-Minero F., Ramírez J., Cuevas-García R., Moreno-Montiel N.** Analysis of the thermal hydrocracking of heavy fuel oil. *Petrol. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 7. P. 507–513. DOI: 10.1080/10916466.2018.1428627.
14. **Eom H.-J., Lee D.-W., Kim S., Chung S.-H., Hur Y.G., Lee K.-Y.** Hydrocracking of extraheavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $x = 1-3$) catalysts. *Fuel*. 2014. V. 126. P. 263–270. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.060.
15. **Du H., Li M., Liu D., Y. Ren, Duan Y.** Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 89–98. DOI: 10.1007/s13203-014-0092-8.
16. **Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C.** Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process. *Catal. Commun.* 2016. V. 74. P. 95–98. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.11.008.
17. **Nguyen T.S., Tayakout-Fayolle M., Ropars M., Geantet C.** Hydroconversion of an Atmospheric Residue with a Dispersed Catalyst in a Batch Reactor: Kinetic Modeling Including Vapor-Liquid Equilibrium. *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 94. P. 214–223. DOI: 10.1016/j.ces.2013.02.036.
18. **Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Sharma B.K.** Deactivation of a hydrotreating catalyst during hydroprocessing of synthetic crude by metal bearing compounds. *Fuel*. 2019. V. 243. P. 579–589. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.153.
19. **Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Gerasimova N.N., Cheshkova T.V., Min R.S.** Structural Organization of Asphaltenes and Resins and Composition of Low Polar Components of Heavy Oils. *Energy Fuels*. 2023. V. 37. N 13. P. 8976–8987. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c01048.
20. **Воронетская Н.Г., Певнева Г.С.** Структурные преобразования смол и асфальтенов тяжелой нефти при термическом крекинге. *Химия твердого топлива*. 2021. Т. 3. С. 37–42. DOI: 10.31857/S0023117721030117.
21. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N.** Thermal and Catalytic Cracking of Asphaltenes / Maltenes Mixtures. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 2022. V. 15. N 4. P. 466–475. DOI: 10.17516/1998-2836-0309.
22. **Нальгиева Х.В., Копытов М.А.** Характеристики продуктов деструкции смол и асфальтенов в сверхкритической воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 25–31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
23. **Sviridenko N.N., Akimov A.S.** Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2023. V. 192. P. 105784. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105784.
24. **Нальгиева Х.В., Копытов М.А.** Исследование продуктов термолитиза асфальтенов из вакуумного остатка Усинской нефти, добываемой в сверхкритической воде. *Химия твердого топлива*. 2022. Т. 56. С. 116–122. DOI: 10.31857/S0023117722020074.
25. **Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.** Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation.
11. **Iovik Y.A., Krivtsov E.B.** Thermal Transformations of Sulfur-Containing Components of Oxidized Vacuum Gas Oil. *Neftekhimiya*. 2020. V. 60. P. 341–347 (in Russian). DOI: 10.1134/S0965544120030081.
12. **Shi Q., Zhao S., Zhou Y., Gao J., Xu C.** Development of heavy oil upgrading technologies in China. *Rev. Chem. Eng.* 2019. V. 36. P. 1–19. DOI: 10.1515/revce-2017-0077.
13. **Alonso-Ramírez G., Sánchez-Minero F., Ramírez J., Cuevas-García R., Moreno-Montiel N.** Analysis of the thermal hydrocracking of heavy fuel oil. *Petrol. Sci. Technol.* 2018. V. 36. N 7. P. 507–513. DOI: 10.1080/10916466.2018.1428627.
14. **Eom H.-J., Lee D.-W., Kim S., Chung S.-H., Hur Y.G., Lee K.-Y.** Hydrocracking of extraheavy oil using Cs-exchanged phosphotungstic acid ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $x = 1-3$) catalysts. *Fuel*. 2014. V. 126. P. 263–270. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.02.060.
15. **Du H., Li M., Liu D., Y. Ren, Duan Y.** Slurry-phase hydrocracking of heavy oil and model reactant: effect of dispersed Mo catalyst. *Appl. Petrochem. Res.* 2015. V. 5. P. 89–98. DOI: 10.1007/s13203-014-0092-8.
16. **Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang C.** Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process. *Catal. Commun.* 2016. V. 74. P. 95–98. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.11.008.
17. **Nguyen T.S., Tayakout-Fayolle M., Ropars M., Geantet C.** Hydroconversion of an Atmospheric Residue with a Dispersed Catalyst in a Batch Reactor: Kinetic Modeling Including Vapor-Liquid Equilibrium. *Chem. Eng. Sci.* 2013. V. 94. P. 214–223. DOI: 10.1016/j.ces.2013.02.036.
18. **Kohli K., Prajapati R., Maity S.K., Sau M., Sharma B.K.** Deactivation of a hydrotreating catalyst during hydroprocessing of synthetic crude by metal bearing compounds. *Fuel*. 2019. V. 243. P. 579–589. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.01.153.
19. **Kovalenko E.Yu., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Gerasimova N.N., Cheshkova T.V., Min R.S.** Structural Organization of Asphaltenes and Resins and Composition of Low Polar Components of Heavy Oils. *Energy Fuels*. 2023. V. 37. N 13. P. 8976–8987. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.3c01048.
20. **Voronetskaya N.G., Pevneva G.S.** Structural transformations of heavy oil resins and asphaltenes during thermal cracking. *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. P. 165–170. DOI: 10.3103/S0361521921030113.
21. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N.** Thermal and Catalytic Cracking of Asphaltenes / Maltenes Mixtures. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 2022. V. 15. N 4. P. 466–475. DOI: 10.17516/1998-2836-0309.
22. **Nalgieva Kh.V., Kopytov M.A.** Characteristics of the degradation products of resins and asphaltenes in supercritical water. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 25–31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
23. **Sviridenko N.N., Akimov A.S.** Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2023. V. 192. P. 105784. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105784.
24. **Nal'gieva Kh.V., Kopytov M.A.** Study of the Thermolysis Products of Asphaltenes from the Vacuum Residue of Usinskoe Oil Produced in Supercritical Water. *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. P. 116–122. DOI: 10.3103/S0361521922020070.
25. **Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P.** Metal Oxide Nanoparticles for Asphaltene Adsorption and Oxidation.

- Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1017–1023. DOI: 10.1021/ef101230g.
26. **Акимов А.С., Жиров Н.А., Барбашин Я.Е., Герасимов Е.Ю., Акимов А.С.** Синтез и свойства систем на основе Ni- и изополимолибдата-содержащих соединений и метастабильных оксидов алюминия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 85–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.16t.
27. **Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Rakhmatullin I.Z., Sitnov S.A., Laikov A.V., Klochkov V.V., Vakhin A.V.** Influence of Co-Based Catalyst on Subfractional Composition of Heavy Oil Asphaltenes during Aquathermolysis. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 186. P. 106721. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106721
28. **Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K.** Extra-Heavy Oil Aquathermolysis Using Nickel-Based Catalyst: Some Aspects of In-Situ Transformation of Catalyst Precursor. *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1–22. DOI: 10.3390/catal11020189.
29. **Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshitz A.G.** Upgrading of heavy crude oil by thermal and catalytic cracking in the presence of NiCr/WC catalyst. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2020. V. 112. P. 97–105. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.06.018.
30. **Гончаров А.В., Кривцов Е.Б., Юрлов С.С.** Влияние дикумилпероксида на изменение структуры молекул асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых гудронов. *Химия твердого топлива*. 2022. Т. 2. С. 56–62. DOI: 10.31857/S0023117722020025
31. **Urazov K.K., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I.** Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 1154. DOI: 10.3390/catal12101154.
32. **Поletaева О.Ю., Колчина Г.Ю., Леонтьев А.Ю., Баббаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** Исследование состава высоковязких тяжелых нефтей методом ядерной магнитнорезонансной спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.
- Energy Fuels*. 2011. V. 25. P. 1017–1023. DOI: 10.1021/ef101230g.
26. **Akimov A.S., Zhiron N.A., Barbashin Ya.E., Gerasimov E.Yu., Akimov A.S.** Synthesis and properties of systems based on Ni- and isopolymolybdate-containing compounds and metastable aluminum oxides. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 85–91. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.16t.
27. **Mukhamatdinov I.I., Salih I.S.S., Rakhmatullin I.Z., Sitnov S.A., Laikov A.V., Klochkov V.V., Vakhin A.V.** Influence of Co-Based Catalyst on Subfractional Composition of Heavy Oil Asphaltenes during Aquathermolysis. *J. Petrol. Sci. Eng.* 2019. V. 186. P. 106721. DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106721
28. **Vakhin A.V., Aliev F.A., Mukhamatdinov I.I., Sitnov S.A., Kudryashov S.I., Afanasiev I.S., Petrashov O.V., Nurgaliev D.K.** Extra-Heavy Oil Aquathermolysis Using Nickel-Based Catalyst: Some Aspects of In-Situ Transformation of Catalyst Precursor. *Catalysts*. 2021. V. 11. P. 1–22. DOI: 10.3390/catal11020189.
29. **Sviridenko N.N., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshitz A.G.** Upgrading of heavy crude oil by thermal and catalytic cracking in the presence of NiCr/WC catalyst. *J. Taiwan Instit. Chem. Eng.* 2020. V. 112. P. 97–105. DOI: 10.1016/j.jtice.2020.06.018.
30. **Goncharov, A.V., Krivtsov E.B., Yurlov S.S.** The influence of dicumyl peroxide on the change in the structure of asphaltene molecules during the cracking of high-sulfur tars. *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. P. 138–144. DOI: 10.3103/S0361521922020021.
31. **Urazov K.K., Sviridenko N.N., Iovik Y.A., Kolobova E.N., Grabchenko M.V., Kurzina I.A., Mukhamatdinov I.I.** Effect of hydrogen-donor of heavy crude oil catalytic aquathermolysis in the presence of a nickel-based catalyst. *Catalysts*. 2022. V. 12. P. 1154. DOI: 10.3390/catal12101154.
32. **Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Leontev A.Yu., Babayev E.R., Movsumzade E.M.** Study of composition of high-viscous heavy oils by method of nuclear magnetic resonant spectroscopy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 1. P. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.

Поступила в редакцию 29.02.2024

Принята к опубликованию 16.04.2024

Received 29.02.2024

Accepted 16.04.2024