# КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

# Н.Г. Воронецкая, Г.С. Певнева, М.А. Копытов

Наталья Геннадьевна Воронецкая (ORCID 0000-0002-7777-2207)\*, Галина Сергеевна Певнева (ORCID 0000-0002-3539-392X), Михаил Александрович Копытов (ORCID 0000-0002-8912-9251)

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055 E-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru\*, pevneva@ipc.tsc.ru, kma@ipc.tsc.ru

Методом термогравиметриии исследована термическая стабильность смол, асфальтенов, и их смеси. Смолы и асфальтены выделены из нефтей Усинского и Зюзеевского месторождений. Выбор нефтей обусловлен тем, что обе они являются тяжелыми, высокосернистыми, высокосмолистыми и различаются по химическому типу. Нефть Усинского месторождения относится к нафтеновому типу, а нефть Зюзеевского месторождения – к метановому. Выделенные из этих нефтей смолы и асфальтены отличаются по структурно-групповым характеристикам (число структурных блоков, доля ароматических и нафтеновых циклов). Смолы и асфальтены зюзеевской нефти характеризуются более высоким содержанием серы по сравнению со смолами и асфальтенами усинской нефти, что оказывает влияние на их термическую стабильность. Данные термического анализа использованы для определения температурных интервалов максимальной скорости разложения смол, асфальтенов и их смесей, определения предэкспоненциального множителя k<sub>0</sub> расчета энергии активации термической деструкции компонентов нефтей. Установлено, что кажущаяся энергия активации (Ea) термической деструкции смол как нафтеновой, так и метановой нефтей ниже по сравнению с Еа асфальтенов. Энергия активации термической деструкции смесей «смол и асфальтенов» обеих нефтей выше энергии активации термической деструкции смол и асфальтенов, подвергнутых ТГ анализу по отдельности. Повышенные значения энергии активации смесей «смол и асфальтенов» могут быть обусловлены самоогрганизацией молекул смол и асфальтенов смеси в сложные структурные единицы. Показано, что в процессе термического разложения асфальтены нафтеновой нефти более склонны к образованию твердого остатка, чем асфальтены метановой нефти, тогда как для смол отмечена обратная тенденция. Выявлено, что образование кокса при термическом разложении смесей «смол и асфальтенов» не зависит от аддитивного вклада компонентов и количественно подтверждает синергию термического превращения смол и асфальтенов. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации термических процессов переработки нефтей и улучшения качества получаемых продуктов.

**Ключевые слова:** нефть смолы, асфальтены, смесь смол с асфальтенами, термическая стабильность, термический анализ, кинетика термического разложения, энергия активации

## KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF HIGH-MOLECULAR COMPONENTS OF HEAVY OILS

### N.G. Voronetskaya, G.S. Pevneva, M.A. Kopytov

Natal'ya G. Voronetskaya (ORCID 0000-0002-7777-2207)\*, Galina S. Pevneva (ORCID 0000-0002-3539-392X), Mikhail A. Kopytov (ORCID 0000-0002-8912-9251)

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

E-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru\*, pevneva@ipc.tsc.ru, kma@ipc.tsc.ru

Thermal stability of resins, asphaltenes and their mixture was investigated. Resins and asphaltebnes were isolated from crudes of Usinskoye and Zyuzeevskoye oil fields. The choice of crudes was caused by the fact that both of them are heavy, high-sulfur, high-resin and differ in chemical type. The crude from Usinskoye oil field refers to naphthene type, and crude from Zyuzeevskoye oil field refers to methane type. Resins and asphaltenes, isolated from these crudes differ in structural-group characteristics (the number of structural blocks, proportion of aromatic and naphthenic cycles). Resins and asphaltenes of Zyuzeevskaya crude are characterized by more high sulfur content compared to resins and asphaltenes of usinskaya crude, which affects their thermal stability. Data of thermal analysis were used for determination of temperature intervals of maximum decomposition rate for resins and asphaltenes and their mixture, for determination of preexponential factor  $(k_0)$ , for activation energy calculations of thermal destruction of crude constituents. It has been established that the apparent activation energy  $(E_a)$  of thermal destruction of resins of both naphthenic and methane crudes is lower in comparison with the  $E_a$  of asphaltenes. Activation energy of thermal destruction of (Resins+Asphaltenes) mixture for both crudes is higher than the activation energy of thermal destruction of resins and asphaltenes subjected to TG analysis individually. Increased values of activation energy of (Resins+Asphaltenes) mixtures can be caused by the self-organization of resin and asphaltene molecules of the mixture into the complex structural units. It has been shown that in course of thermal decomposition asphaltenes of naphthene crude are more susceptible to solid residue formation than the asphaltenes of methane crude, while the opposite trend is observed for resins. It has been revealed that coke formation during thermal decomposition of (Resins+Asphaltenes) mixtures does not depend on the additive contribution of the constituents and quantitatively confirms the synergy of the thermal conversion of resins and asphaltenes. The obtained results can be used for optimization of thermal processes of oil refining and improved quality of the receivable products.

**Keywords:** crude, resins, asphaltenes, mixture of resins and asphaltenes, thermal stability, thermal analysis, kinetic of thermal decomposition, activation energy

#### Для цитирования:

Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С., Копытов М.А. Кинетика термического разложения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 12–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.5t. **For citation:** 

Voronetskaya N.G., Pevneva G.S., Kopytov M.A. Kinetics of thermal decomposition of high-molecular components of heavy oils. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 8. P. 12–19. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.5t.

#### ВВЕДЕНИЕ

В связи с сокращением запасов и уменьшением объемов добычи легких нефтей, их недостаток будет компенсироваться добычей тяжелых нефтей, характеризующихся высоким содержанием смол и асфальтенов. Как известно, углеводородное сырье с высоким содержанием смол и асфальтенов более склонно к коксообразованию в термических процессах. Авторами было показано, что термические преобразования смол и асфальтенов возможны даже на стадии добычи при паротепловой обработке [1] и в процессе первичной переработки [2-4]. Эти процессы могут оказывать влияние на эксплуатацию оборудования, выбор технологических режимов добычи, транспорта и переработки нефтей с высоким содержанием смол и асфальтенов. В связи с этим, актуальными являются исследования термического разложения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей [5-7]. Авторами в различных работах методом динамической термогравиметрии исследовалось поведение нефтей, а также выделенных из них отдельных компонентов [8, 9]. Однако на данный момент недостаточно изучено взаимное влияние смол и асфальтенов на закономерности термической деструкции их смесей и компаундов. Поэтому целью данной работы было изучение методами динамической термогравиметрии термической стабильности смол и асфальтенов, выделенных из тяжелых нефтей нафтенового и метанового типов, и их смесей (смолы + асфальтены).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны смолы и асфальтены, содержащиеся в

нефтях Усинского месторождения (Республика Коми) и Зюзеевского месторождения (Республика Татарстан). Данные нефти характеризуются как тяжелые, высокосернистые и высокосмолистые, при этом они содержат значительное количество асфальтенов (см. табл. 1). Зюзеевская нефть (ЗН) относится к метановому типу (по классификации Петрова А.А.) и характеризуется более высоким содержанием серы, азота, а также смол и асфальтенов, нефть Усинского (УН) месторождения относится к нафтеновому типу. Обе нефти имеют одинаковую степень водородной ненасыщенности (отношение H/C).

Таблица 1 Характеристика исходных нефтей Table 1. Characteristics of initial oils

	Значения			
Показатели	Нефти			
	Нафтеновая	Метановая		
	(усинская)	(зюзеевская)		
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	967	940		
Элементный состав, % мас.:				
углерод	84,9	81,0		
водород	12,0	11,5		
cepa	2,0	4,5		
азот	0,6	0,9		
кислород	0,5	2,1		
H/C 1,7		1,7		
Содержание, % мас.:				
асфальтенов	8,1	12,2		
смол	18,0 28,0			
масел	73,9	73,9 59,7		

Асфальтены из проб нефти выделяли методом осаждения в 40-кратном избытке н-гексана. Для осаждения асфальтенов гексановый раствор нефти выдерживался в темном месте в течение 24 ч. Затем выпавшие в осадок асфальтены отделялись от мальтенов (масел и смол) фильтрованием через бумажный фильтр «Синяя лента». Далее, для очистки асфальтенов от соосажденных мальтенов, фильтр с осадком асфальтенов помещался в бумажный патрон, который в аппарате Сокслета промывался горячим н-гексаном. Полученные после промывки мальтены объединялись с мальтенами, полученными в процессе фильтрования. После удаления растворителя на роторном испарителе они наносились на поверхность силикагеля АСК, загруженного в аппарат Сокслета в 15-кратном избытке по отношению к навеске образца. Сначала нгексаном извлекались масла, представляющие собой концентрат насыщенных и ароматических углеводородов, а затем смесью бензола и этанола (в соотношении 1:1 по объему) выделялись смолы. После удаления растворителей из гексанового и спирто-бензольного элюатов, образцы высушивались и доводились до постоянной массы для определения содержания масел и смол.

Смолы и асфальтены, выделенные из исследуемых нефтей, были охарактеризованы с помощью структурно-группового анализа (СГА) по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [10, 11]. Полученные данные представлены в табл. 2.

Согласно данным СГА (табл. 2), усредненные молекулы смол нафтеновой и метановой нефтей представляют собой двухблочные структуры с близкой молекулярной массой – 812 и 827 а.е.м., соответственно. Структурный блок молекулы смол нафтеновой нефти состоит из 2 ароматических (K<sub>a</sub>\*) и 3 нафтеновых циклов (K<sub>нас</sub>\*), окруженных алкильным обрамлением из 10 атомов углерода (Сп\*). В структурном блоке молекулы смол метановой нефти содержится по 2 ароматических (K<sub>a</sub>\*) и 4 насыщенных цикла, с 8 атомами углерода в алкильных мостиках и алифатических заместителях (C<sub>п</sub>\*). Смолы метановой нефти (3H) отличаются от смол нафтеновой нефти (УН) более чем в 2,7 раза высоким содержанием атомов серы – 1,9 и 0,7 атомов на молекулу и низким содержанием кислорода - 1,5 и 2,8 атомов на молекулу, соответственно. Степень водородной ненасыщенности смол обеих нефтей составляет около 1,4.

Молекулы асфальтенов метановой нефти (ЗН) крупнее молекул асфальтенов нафтеновой нефти (УН), о чем свидетельствуют значения молекулярной массы - 1843 и 1400 а.е.м. и число структурных блоков (m<sub>a</sub>) ~ 4 и 3 соответственно (табл. 2). Каждый из 3 структурных блоков молекулы асфальтенов нафтеновой нефти (УН) состоит и 3 ароматических и 1 насыщенного циклов. В составе одного из четырех структурных блоков асфальтенов метановой нефти (ЗН) присутствует по 4 ароматических и 2 насыщенных цикла, в остальных - по 3 ароматических и Знасыщенных циклов. Алкильное обрамление каждого структурного блока молекулы асфальтенов как нафтеновой, так и метановой нефтей составлено в среднем 10 атомами углерода. По содержанию гетероатомов асфальтены исследуемых нефтей существенно отличаются. Так, на один структурный блок асфальтенов Усинской нефти приходится 2,3 атома кислорода, тогда как в асфальтенах из Зюзеевской нефти его содержание в 5,6 раз меньше – всего 0,4 атома

### N.G. Voronetskaya, G.S. Pevneva, M.A. Kopytov

кислорода. Количество атомов азота и серы в структурном блоке асфальтенов метановой нефти (3H) в 1,6 и 2,2 раза больше их количества в структурном блоке асфальтенов нафтеновой нефти (УН).

Термогравиметрическому анализу были подвергнуты смолы (С), асфальтены (А) и их смесь (С+А), соотношение смол и асфальтенов в которой соответствовало их соотношению в нефтях: – 68,6 + 31,4 % масс. для смеси (С + А) усинской нефти и 69,6 + 30,4 % масс. для смеси (С + А) зюзеевской нефти. Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов выполнялся на дериватографе "Q – 1000". Навеска образца для анализа составляла 100 мг. Испытания проводились в инертной атмосфере (аргон, скорость подачи которого составляла 50 мл/мин) со скоростью нагрева печи 10 °С/мин от 25 до 800 °С. Для интерпретации результатов анализа проводилась обработка термогравиметрических (ДГГ) и дифференциально-термогравиметрических (ДТГ) кривых.

#### Таблица 2

<i>Tuble 2.</i> Structural and group characteristics of resins and asphattenes of the studied ons				
	Смолы		Асфальтены	
Параметр	Нафтеновая (УН)	Метановая (ЗН)	Нафтеновая (УН)	Метановая (ЗН)
ММ, а. е. м.	812	827	1400	1843
С	54,9	54,9	92,5	124,3
Н	75,1	74,7	109,1	154,1
Ν	0,6	0,7	1,1	2,1
S	0,7	1,9	1,7	4,4
0	2,8	1,5	7,1	1,5
H/C	1,4	1,4	1,2	1,3
$\mathbf{f}_{\mathbf{a}}$	31,8	29,0	45,6	41,1
f <sub>H</sub>	34,8	45,9	22,2	30,6
fπ	33,5	25,1	32,2	28,3
m <sub>a</sub>	1,8	1,7	3,1	3,7
K <sub>o</sub> *	5,0	5,9	5,1	6,2
K <sub>a</sub> *	2,4	2,3	3,4	3,6
К <sub>нас</sub> *	2,6	3,6	1,7	2,6
С"*	10,3	7,9	9,7	9,5
$C_{\alpha}^{*}$	4,2	4,6	4,4	5,2
C <sub>v</sub> *	2,9	2,6	1,8	1,9

Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов исследуемых нефтей *Table 2*. Structural and group characteristics of resins and asphaltenes of the studied oils

Примечание: f<sub>a</sub>, f<sub>H</sub> и f<sub>n</sub> – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых фрагментах в средней молекуле; ma – количество структурных блоков в средней молекуле; K<sub>0</sub>\*, K<sub>a</sub>\* и K<sub>Hac</sub>\*– общее количество колец и количество ароматических и насыщенных колец в среднем структурном блоке; C<sub>n</sub>\* – число парафиновых атомов углерода в среднем структурном блоке; C<sub>n</sub>\* – число парафиновых атомов углерода в среднем структурном блоке; С<sub>n</sub>\* – число парафиновых атомов углерода в среднем структурном блоке; С<sub>n</sub>\* – число парафиновых атомов углерода в  $\alpha$ - и  $\gamma$ -положении по отношению к ароматическому кольцу в среднем структурном блоке

Note:  $f_{a}$ ,  $f_{H}$  and  $f_{\Pi}$  – the proportion of carbon atoms in aromatic, naphthenic and paraffin fragments in the average molecule; ma – the number of structural blocks in the average molecule;  $K_{o}^{*}$ ,  $K_{a}^{*}$  and  $K_{nas}^{*}$  – the total number of rings and the number of aromatic and saturated rings in the average structural block;  $C_{n}^{*}$  – the number of paraffin carbon atoms in the average structural block;  $C_{\alpha}^{*}$  and  $C_{\gamma}^{*}$  – the number of paraffin carbon atoms in the average structural block;  $C_{\alpha}^{*}$  and  $C_{\gamma}^{*}$  – the number of paraffin carbon atoms in the average structural block in the  $\alpha$ - and  $\gamma$ -position relative to the aromatic ring in the average structural block

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основе данных, полученных методом ТГА, были рассчитаны значения энергии активации и предэкспоненциального множителя  $k_0$  для процесса термической деструкции смол, асфальтенов и их смесей. Для расчетов использовали ряд допущений, как и в работах авторов [8, 13, 14].

Одним из допущений является предположение, заключающееся в том, что в температурной области разложения исследуемых образцов T<sub>1</sub> – T<sub>2</sub> превалируют мономолекулярные реакции деалкилирования, которые могут быть охарактеризованы с использованием уравнений первого порядка. Температурные области разложения исследуемых образцов  $T_1 - T_2$  были определены на основании данных дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и соответствуют температурному интервалу, в котором наблюдалась максимальная скорость потери массы образца ( $T_{max} > T_1, T_{max} > или \approx T_2, T_1 < T_2$ ) и линейное изменение зависимости производной

массы от температуры. При термическом разложении смол нафтеновой нефти (УН) интервалу  $T_1 - T_2$  соответствует диапазон температур 447-467 °С, а при разложении смол метановой нефти – 455-475 °С (табл. 3). При термическом разложении асфальтенов эти интервалы смещены в более низкотемпературную область – 419-439 °С и 436-456 °С – для нафтеновой и метановой нефти, соответственно. Это объясняется тем, что в структуре асфальтенов содержится больше мостиковых связей С-S и C-O [12], у которых энергия разрыва связи ниже, чем у связей С-С.

Диапазон температур разложения компонентов смесей (C+A) занимает промежуточные значения между  $T_1 - T_2$  смол и асфальтенов: 436-456 и 445-465 °C для нафтеновой и метановой нефтей, соответственно (табл. 3).

Также приняты допущения о том, что влияние обратных реакций пренебрежимо мало и что диффузия не является лимитирующей стадией рассматриваемых процессов [8]. Из этих допущений следует — если диффузия не влияет на реакцию, энергия активации ( $E_a$ ) меняется несущественно при потере массы образца [15].

Скорость потери массы можно описать следующим уравнением [16-18]:

$$\frac{1}{V_0} \cdot \frac{dV}{dt} = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} [1 - \frac{V}{V_0}]$$
(1)

где  $V_0$  – общее количество улетучившегося вещества; V – количество вещества, потерянного на момент времени t;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации, Дж/моль; R = 8,314Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, K.

Если принять, что стехиометрия реакции остается постоянной в выбранном интервале температур в течение процесса, уравнение (1) можно преобразовать как у авторов [8]:

$$\ln\left[\frac{dx}{dt}\right] = \ln[k_0(1-x)] - \frac{E_a}{RT},\tag{2}$$

$$x = \frac{V}{V_0},\tag{3}$$

где x – степень превращения образца; (dx/dt) – изменение степени превращения образца во времени.

Значения энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциального множителя  $k_0$  были получены на основе линейного уравнения (2). Для этого были построены графики зависимости ln[dx/dt] от обратной температуры l/T (рисунок). Энергия активации  $E_a$  определена для температур  $T_1 - T_2$  через тангенс угла наклона полученной прямой, а предэкспоненциальный множитель  $k_0$  – по величине отрезка, отсекаемого этой прямой на оси ординат.



Рис. Графики зависимости ln(dx/dt) от 1/Т. 1 – смол нафтеновой (усинской) нефти; 2 – смол метановой (зюзеевской)

нефти; 3 – асфальтенов метановой (зюзеевской) нефти; 4 – смеси (C+A) нафтеновой (усинской) нефти; 5 – асфальтенов нафтеновой (усинской) нефти; 6 – смеси (C+A) метановой (зюзеевской) нефти

Fig. Graphs of the dependence of ln(dx/dt) on 1/T. 1 - resins of naphtenic (Usinsk) oil; 2 - resins of methane (Zyuzeevskaya) oil;

3 - asphaltenes of methane (Zyuzeevskaya) oil; 4 - mixtures (C + A) of naphthenic (Usinsk) oil; 5 - asphaltenes of naphthenic (Usinsk) oil; 6 - mixtures (C + A) of methane (Zyuzeevskaya) oil

Различия в значениях энергий активации  $(E_a)$  смол и асфальтенов двух нефтей, вероятно, связаны с особенностями их структурных характеристик и различиями по содержанию гетероэлементов, в первую очередь, серы. Для разрушения лабильных связей С-S алкилсульфидных и периферийных структурных фрагментов требуются значительно меньшие затраты энергии. Для разрушения прочных связей С-S насыщенных и ароматических циклов затраты энергии существенно выше.

Как видно из табл. 3, значения энергий активации ( $E_a$ ) термической деструкции смол метановой нефти ниже, чем смол нафтеновой нефти. По данным элементного анализа содержание серы в смолах метановой нефти в ~ 3 раза выше, чем в смолах нафтеновой нефти (табл. 2), кроме того атомы серы в структуре смол метановой нефти расположены в алкилсульфидных структурных фрагментах смол, для разрушения связи которых необходимы меньшие затраты энергии, чем для разрыва связей С-С метиленовых мостиков.

Значения  $E_a$  термической деструкции асфальтенов метановой нефти выше, чем для асфальтенов нафтеновой нефти (табл. 3). В асфальтенах метановой нефти, как и в смолах, содержание серы превышает таковое в асфальтенах нафтеновой нефти. Но, в отличие от смол, атомы серы в структуре асфальтенов метановой нефти сосредоточены в полициклоароматических ядрах, у которых энергия разрыва связи C-S заметно выше. Кроме того, молекулы асфальтенов метановой нефти крупнее молекул асфальтенов нафтеновой нефти за счет большего количества как структурных блоков, так и количества ароматических и нафтеновых циклов в каждом структурном блоке (табл. 2).

	Таблица З
Параметры термической деструкции комп	юнентов
нефтей и их смесей	
Table 3. Parameters of thermal destruction of	f oil com-
nonants and their mixtures	

ponents and their mixtures					
Образец	$T_1 - T_2$ , °C	$\mathbf{k}_0$	Еа, кДж/моль		
Нафтеновая (усинская) нефть					
А	419-439	0,0117	15,97		
С	447-467	0,0219	19,72		
C + A	436-456	0,2128	23,43		
Метановая (зюзеевская) нефть					
А	436-456	0,1969	24,24		
С	455-475	0,0696	16,77		
C + A	445-465	0.8784	28.86		

Энергия активации смесей (C + A) как для нафтеновой, так и для метановой нефти выше энергии активации термической деструкции как смол, так и асфальтенов (табл. 3). Это явление, вероятно, обусловлено самоорганизацией смол и асфальтенов, находящихся в смеси, с образованием сложных структурных единиц, состоящих из асфальтенового ядра и оболочки, которую образуют молекулы смол [19, 20]. Увеличение энергии активации термической деструкции смесей (C + A) объясняется тем, что для разрушения таких сложных структурных единиц необходимы большие энергетические затраты.

Использование метода термогравиметрического анализа позволяет получить данные по выходу коксоподобного остатка, формирующегося при термическом разложении смол и асфальтенов. Максимальный его выход – 51,6% отмечен для асфальтенов УН ( $E_a = 15,97$ ) и 43,6% – для асфальтенов ЗН, ( $E_a = 24,24$ ) соответственно (табл. 4). При термическом разложении смол выход коксового остатка минимален и составляет 15,6% ( $E_a = 19,72$ ) для УН и 18,3% для ЗН ( $E_a = 16,77$ ), соответственно. При ТГА смесей (C+A) нафтеновой и метановой нефтей образуется практически равное количество кокса – 22,9% ( $E_a = 23,43$ ) и 23,0% ( $E_a = 28,86$ ), соответственно.

Допуская, что при разложении смесей (C+A) каждый из ее компонентов будет вносить аддитивный вклад в образование кокса, были проведены теоретические расчеты выхода кокса. Из табл. 4

видно, что фактические и расчетные значения выходов кокса различаются – фактические выходы коксового остатка ниже, чем расчетные. Это указывает на то, что образование кокса при термическом разложении смесей (C + A) не зависит от аддитивного вклада компонентов и количественно подтверждает синергию термического превращения смол и асфальтенов.

> Таблица 4 Выход коксоподобного остатка при ТГА

Table 4. Yield of coke residue during TGA				
	Выход коксоподобного остатка, мас. %			
Образец	Эксперимент		Теория*	
	УН	3H	УН	3H
С	15,6	18,3	-	-
А	51,6	43,6	-	-
C + A	22,9	23,0	26,9	26,0

Примечание: \* - Теоретическое содержание кокса рассчитано по формуле: Кокс теор (%) =  $\omega \kappa_1 \times \Phi \kappa_1 + \omega \kappa_2 \times \Phi \kappa_2$ , где: к1 и к2 – компоненты смеси (C+A);  $\omega$  – массовая доля компонентов смеси (C+A);  $\Phi$  – фактическое содержание кокса при ТГА компонентов к1 и к2

Note: \* - The theoretical coke content is calculated using the formula: Theoretical coke (%) =  $\omega k_1 \times \Phi_{k1} + \omega k_2 \times \Phi_{k2}$ , where:  $k_1$  and  $k_2$  are the components of the mixture (C+A);  $\omega$  is the mass fraction of the components of the mixture (C+A);  $\Phi$  is the actual coke content during TGA of components  $k_1$  and  $k_2$ 

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом ТГА была исследована термическая стабильность смол, асфальтенов нефтей метанового и нафтеновго типа, а также их смесей (C + A). На основании данных ТГА были определены значения предэкспоненциального множителя  $k_0$ , а также рассчитаны энергии активации  $E_a$ . Установлено, что значения  $E_a$  термической деструкции для смол ниже, чем для асфальтенов. Показано, что значения  $E_a$  отличаются как для смол, так и для асфальтенов, выделенных из нефтей разного химического типа – метановой и нафтеновой, что обусловлено различием структурных параметров молекул смол и асфальтенов, содержанием атомов серы, типами серосодержащих фрагментов.

Установлено, что энергия активации термической деструкции смесей (смолы + асфальтены) выше, чем для отдельных компонентов – асфальтенов и смол. Вероятно, совместное присутствие смол и асфальтенов в смеси сопровождается образованием сложных структурных единиц, состоящих из асфальтенового ядра и оболочки, содержащей молекулы смол, для разрушения которых необходимы большие энергетические затраты по сравнению с молекулами смол и асфальтенов.

### Н.Г. Воронецкая, Г.С. Певнева, М.А. Копытов

Установлено, что в процессе термического разложения асфальтены нафтеновой нефти более склонны к образованию твердого остатка, чем асфальтены метановой нефти, тогда как для смол отмечена обратная тенденция. Выявлено, что образование кокса при термическом разложении смесей (C + A) не зависит от аддитивного вклада компонентов и количественно подтверждает синергию термического превращения смол и асфальтенов.

## БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

### ЛИТЕРАТУРА

- Насырова З.Р., Каюкова Г.П., Косачев И.П., Вахин А.В. Влияние суб- и сверхкритической воды на трансформацию высокомолекулярных компонентов высокоуглеродистых пород нетрадиционных коллекторов (обзор). *Нефтехимия.* 2023. Т. 63. № 2. С. 145-179. DOI: 10.31857/S0028242123020016.
- 2. Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С. Структурные преобразования смол и асфальтенов тяжелой нефти при термическом крекинге. *Химия твердого топлива.* 2021. № 3. С. 37-42. DOI: 10.7868/S0028242116060137.
- 3. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. Состав продуктов низкотемпературной деструкции асфальтенов тяжелой нефти и нефтяных остатков. Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 3. С. 252-257. DOI: 10.15372/KhUR2020226.
- Gray M.R. Fundamentals of partial upgrading of bitumen. Energy & Fuels. 2019. V. 33. N 8. P. 6843-6856. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01622.
- 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.
- 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.
- Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С. Термические превращения мальтенов и масел тяжелых метановых нефтей. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 59-67. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.4t.
- Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. *Catal. Today.* 2010. V. 150. N 3-4. P. 272-278. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.091.
- 9. Юсевич А.И., Тимошкина М.А., Грушова Е.И. Особенности совместного термокрекинга нефтяных остатков и растительных масел. *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 3. С. 241-247.
- Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Химический состав нефтей Западной Сибири. Новосибирск: Наука. 1988. 288 с.
- Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Структурно-групповой анализ компонентов нефти. *Нефтехимия*. 1984. Т. 24. № 4. С. 443-449.

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 the absence of a conflict of* interest warranting disclosure in this article.

### REFERENCES

- Nasyrova Z.R., Kayukova G.P., Kosachev I.P., Vakhin A.V. Effect of Sub- and Supercritical Water on the Transformation of High-Molecular-Mass Components of High-Carbon Rocks from Unconventional Formations (A Review). *Neftekhimiya*. 2023. V. 63. N 2. P. 145-179 (in Russian). DOI: 10.31857/S0028242123020016.
- Voronetskaya N.G., Pevneva G.S. Structural Transformations of Heavy Oil Resins and Asphaltenes upon Thermal Cracking. *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. N 3. P. 165–170. DOI: 10.3103/S0361521921030113.
- Korneev D.S., Pevneva G.S. Composition of the products of low-temperature destruction asphaltenes of heavy oil and oil residues. *Khim. Interesakh Ustoych. Razvitiya*. 2020. V. 28. N 3. P.252-257 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR2020226.
- Gray M.R. Fundamentals of partial upgrading of bitumen. Energy Fuels. 2019. V. 33. N 8. P. 6843-6856. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b01622.
- 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.J.* 2023. V. 66. N 11. P. 25-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
- 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.
- Voronetskaya N.G., Pevneva G.S. Thermal transformations of maltenes and oils from heavy methane base crudes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J.* 2024. V. 67. N 8. P. 59-67. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.4t.
- Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. *Catal. Today.* 2010. V. 150. N 3-4. P. 272-278. DOI: 10.1016/j.cattod.2009.07.091.
- Yusevich A.I., Timoshkina M.A., Grushova E.I. Features of combined thermal cracking of oil residues and plant oil. *Pet. Chem.* 2010. V. 50. N 3. P. 231–236 DOI: 10.1134/S0965544110030084.
- Kam'yanov V.F., Filimonova T.A., Gorbunova L.V., Lebedev A.K., Sivirilov P.P. Chemical composition of West Siberian Crude oils. Novosibirsk: Nauka. 1988. 288 p. (in Russian).

Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2025. Т. 68. Вып. 8

- 12. Чешкова Т.В., Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А. Структурные превращения асфальтенов тяжелой нефти при термическом воздействии. *Петролеомика*. 2022. Т. 2. № 1. С. 99–106. DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-99.
- Тимошкина М.А., Юсевич А.И., Михаленок С.Г., Прокопчук Н.Р. Кинетика термического разложения высокомолекулярных соединений нефти в присутствии триглицеридов жирных кислот. *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. № 2. С. 113-121. DOI: 10.7868/S0028242114020129.
- 14. Стрижаков Д.А., Юсевич А.И., Юрачка В.В., Кадиев Х.М., Агабеков В.Е., Хаджиев С.Н. Кинетика термолиза смеси гудрона и сосновых опилок. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 5. С. 475-482. DOI: 10.7868/S0028242116050178.
- Opfermann J.R., Kaisersberger E., Flammersheim H.J. Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations. *Thermochim. Acta*. 2002. V. 391. N 1. P. 119-127. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00169-7.
- 16. Бойцова А.А., Байталов Ф., Строкин С.В. Исследование термодинамических, кинетических и структурных параметров термолиза асфальтенов тяжелой ярегской нефти. *Neftegaz.RU*. 2020. Т. 99. № 3. С. 46-51.
- Guo A., Zhang X., Wang Z. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. N 7. P. 643–650. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.12.006.
- Sharp J.H., Wentworth S.A. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Anal. Chem.* 1969. V. 41. N 14. P. 2060–2062. DOI: 10.1021/ac50159a046.
- Пивоварова Н.А., Татжиков А.Д. Состав и строение нефтяных дисперсных систем. *Нефтегаз. технол. и эколог. безопасн.* 2023. № 4. С. 14-27. DOI: 10.24143/1812-9498-2023-4-14-27.
- Злобин А.А. Экспериментальные исследования процессов агрегации и самосборки наночастиц в нефтяных дисперсных системах. Вестн. Перм. нац. исслед. политех. ун-та. Геология. Нефтегаз. и горн. дело. 2015. № 15. С. 57-72. DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7.

- Kam'yanov V.F., Bol'shakov G.F. Structural group analysis of crude oil components. *Neftekhimiya*. 1984. V. 24. N 4. P. 443-449 (in Russian).
- Cheshkova T.V., Grinko A.A., Min R.S. Sagachenko T.A. Structural Transformations of Heavy Oil Asphaltenes in the Course of Heat Treatment. *Pet. Chem.* 2022. V. 62. N 2. P. 214–221. DOI: 10.1134/S0965544122060093.
- Timoshkina M.A., Yusevich A.I., Mikhalenok S.G. Kinetics of thermal degradation of macromolecular petroleum compounds in the presence of fatty acid triglycerides. *Pet. Chem.* 2014. V. 54. N 2. P. 111–119. DOI: 10.1134/S0965544114020121.
- Strizhakov D.A., Yusevich A.I., Yurachka V.V., Kadiev Kh.M., Agabekov V.E., Khadzhiev S.N. Thermolysis kinetics of tar and pine sawdusts. *Neftekhimiya*. 2016. V. 56. N 5. P. 475-482 (in Russian). DOI: 10.7868/S0028242116050178.
- Opfermann J.R., Kaisersberger E., Flammersheim H.J. Model-free analysis of thermoanalytical data-advantages and limitations. *Thermochim. Acta.* 2002. V. 391. N 1. P. 119-127. DOI: 10.1016/S0040-6031(02)00169-7.
- Boytsova A.A., Baytalov F., Strokin S.V. Study of thermodynamic, kinetic and structural parameters of heavy Yaregskaya crude oil aspaltenes thermolysis. *Neftegaz.RU*. 2020. V. 99. N 3. P. 46-51 (in Russian).
- Guo A., Zhang X., Wang Z. Simulated delayed coking characteristics of petroleum residues and fractions by thermogravimetry. *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. N 7. P. 643–650. DOI: 10.1016/j.fuproc.2007.12.006.
- Sharp J.H., Wentworth S.A. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Anal. Chem.* 1969. V. 41. N 14. P. 2060–2062. DOI: 10.1021/ac50159a046.
- Pivovarova N.A., Tatzhikov A.D. Composition and structure of oil dispersed systems. *Neftegas.Tekhnol. Ekolog. Bezopasn.* 2023. N 4. P. 14-27 (in Russian). DOI: 10.24143/1812-9498-2023-4-14-27.
- Zlobin A.A. Experimental researches of aggregation and self-assembly of nanoparticles in oil dispersed systems. *Vestn. Perm. Nats. Issled. Polytekh. Univ. Geol. Neftegaz. Gorn. Delo.* 2015. N 15. P. 57-72 (in Russian). DOI: 10.15593/2224-9923/2015.15.7.

Поступила в редакцию 02.12.2024 Принята к опубликованию 07.02.2025

Received 02.12.2024 Accepted 07.02.2025