

ТРАНСФОРМАЦИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ПРИ ТЕРМОКРЕКИНГЕ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ**Н.Н. Свириденко, Х.Х. Уразов, Д.С. Корнеев**

Никита Николаевич Свириденко (ORCID 0000-0001-5700-8474)*, Хошим Хошимович Уразов (ORCID 0000-0002-3613-1040)

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

Дмитрий Сергеевич Корнеев (ORCID 0000-0002-3398-5729)

Югорский государственный университет, ул. Чехова, 16, Ханты-Мансийск, Российская Федерация, 628012
E-mail: mitay2580@mail.ru

В работе изучен состав продуктов термического крекинга четырех тяжелых нефтей РФ. Эксперименты были проведены при температуре 450 °С и продолжительности от 60 до 120 мин. Определена оптимальная продолжительность крекинга для каждой нефти. Установлено, что при термическом крекинге ашальчинской и кармальской нефти (нефти с высоким соотношением смол к асфальтенам) по отношению к зюзеевской и усинской нефти (нефти с низким соотношением смол к асфальтенам), реакции деструкции компонентов протекают медленно, в то время как реакции конденсации более выражены. Показано, что для ашальчинской и кармальской нефти выход побочных продуктов в 3-4 раза меньше, чем для зюзеевской и усинской нефти. Для зюзеевской и усинской нефти отмечается более глубокая деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов при крекинге, что способствует увеличению выхода светлых фракций более 20% мас. Установлено, что для нефтей Ашальчинского и Кармальского месторождений при термическом крекинге наблюдается увеличение биароматических углеводородов и снижение моно- и полиароматических углеводородов. При этом разница для данных объектов отмечается в образовании насыщенных и триароматических углеводородов. Показано, что после крекинга зюзеевской нефти в составе масел содержание насыщенных и биароматических углеводородов уменьшается, а полиароматических углеводородов – увеличивается. В то же время для этих групп углеводородов в составе масел усинской нефти наблюдаются противоположные тенденции. Установлено, что при термокрекинге ашальчинской и кармальской нефти, блочность молекул асфальтенов увеличивается, а деструкция алифатических заместителей протекает медленно. Показано, что в образовании вторичных асфальтенов участвуют различные гетероароматические фрагменты. Методом структурно-группового анализа выявлено, что для зюзеевской и усинской нефти деструкция асфальтенов протекает более интенсивно, усредненные молекулы становятся меньше, количество структурных блоков снижается в 2 раза. Реакции ароматизации и деалкилирования способствуют большей сконденсированности молекул.

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

Для цитирования:

Свириденко Н.Н., Уразов Х.Х., Корнеев Д.С. Трансформация асфальтенов при термокрекинге тяжелых нефтей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 8. С. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.12t.

For citation:

Sviridenko N.N., Urazov Kh.Kh., Korneev D.S. Asphaltene transformation during thermal cracking of heavy oils. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 8. P. 75–83. DOI: 10.6060/ivkkt.20256808.12t.

ASPHALTENE TRANSFORMATION DURING THERMAL CRACKING OF HEAVY OILS

N.N. Sviridenko, Kh.Kh. Urazov, D.S. Korneev

Nikita N. Sviridenko (ORCID 0000-0001-5700-8474)*, Khoshim Kh. Urazov (ORCID 0000-0002-3613-1040)
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

Dmitry S. Korneev (ORCID 0000-0002-3398-5729)
Yugra State University, Chekhov st., 16, Khanty-Mansiysk, 628012, Russia
E-mail: mitay2580@mail.ru

The present study examines the composition of thermal cracking products derived from four distinct heavy crude oils sourced from the Russian Federation. The experiments were conducted at a temperature of 450 °C for a duration of 60 to 120 min. The optimal cracking duration for each oil was determined. It was found that during thermal cracking of Ashalchinskaya and Karmalskaya crude oils (oils with a high resin to asphaltene ratio) in relation to Zyuzeevskaya and Usinskaya crude oils (oils with a low resin to asphaltene ratio), the component destruction reactions proceed slowly, while condensation reactions are more pronounced. The data indicate that the yield of by-products for Ashalchinskaya and Karmalskaya oils is 3-4 times less than that for Zyuzeevskaya and Usinskaya oils. The cracking of Zyuzeevskaya and Usinskaya oils results in a more profound destruction of resinous-asphaltene components, leading to an increase in the yield of light fractions by over 20% by weight. It has been demonstrated that the thermal cracking of oils from the Ashalchinskoye and Karmalskoye fields results in an increase in biaromatic hydrocarbons and a decrease in mono- and polyaromatic hydrocarbons. Additionally, the formation of saturated and triaromatic hydrocarbons exhibits a notable distinction between these two oil types. The results demonstrate that following the cracking of Zyuzeevskaya oil, there is a notable decline in the saturated and biarylic hydrocarbon content, while the polyarylic hydrocarbon content exhibits an increase. Conversely, inverse dependencies are observed in the oil composition of Usinskaya oil for these groups of hydrocarbons. It has been established that during thermal cracking of Ashalchinskaya and Karmalskaya oil, the blockiness of asphaltene molecules increases, and the destruction of aliphatic substituents proceeds slowly. It has been shown that various heteroaromatic fragments participate in the formation of secondary asphaltenes. Additionally, various heteroaromatic fragments are involved in the formation of these substituents. The structural-group analysis method revealed that the destruction of asphaltenes occurs more intensively in Zyuzeevskaya and Usinskaya oils, resulting in smaller average molecules and a twofold reduction in the number of structural blocks. The reactions of aromatization and dealkylation contribute to greater condensation of molecules.

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

ВВЕДЕНИЕ

Мировое потребление энергии с каждым годом увеличивается. Углеводородное сырье обеспечивает, и будет обеспечивать большую часть потребляемой мировой энергии [1]. Предполагается, что все более важную роль в удовлетворении мирового спроса на энергетические углеводородные ресурсы будут играть тяжелые нефти и природные битумы. На сегодняшний день такое сырье рассматривается как потенциальный источник жидкого топлива, что обусловлено тем, что их общий

разведанный запас превышает запасы легких и средних нефтей в 3-4 раза [2]. На территории Российской Федерации по разным оценкам сосредоточено от 30 до 75 млрд. т. тяжелого углеводородного сырья (ТУС) [3].

В настоящее время тяжелые нефти и битумы, чаще всего, как правило, подвергают компаундированию с легкими и средними нефтями для снижения вязкости. Одной из основных проблем, связанных с переработкой тяжелого углеводородного сырья, является высокое содержание смол и асфальтенов (до 50% на сырье) [4-6]. Они отвечают

за высокую вязкость сырья и концентрируют в своем составе значительные количества металлов (до 1000 г/т на сырья) и гетероатомов [7-8]. Асфальтены склонны к коксообразованию и соответственно к отравлению катализаторов промышленных процессов [9-10].

В настоящее время для разработки эффективных способов переработки и дальнейшего использования продуктов конверсии тяжелого углеводородного сырья необходимы знания о влиянии температуры и продолжительности процесса на различные функциональные группы в структуре молекул смол и асфальтенов [11-17]. Эти данные важны для более глубокого понимания изменений, которые происходят в смолах и асфальтенах в процессе каталитического крекинга. Эта информация будет полезна при выборе оптимальных схем модернизации каталитических установок и определении технологических режимов переработки тяжелого углеводородного сырья. В связи с этим, целью настоящего исследования являлось установление влияния продолжительности крекинга различных тяжелых нефтей на выход светлых фракций и деструкцию асфальтенов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Физико-химические свойства кармальской (КН), ашальчинской (АН), зюзеевской (ЗН) и усинской (УН) нефтей представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика тяжелого углеводородного сырья

Table 1. Physico-chemical characteristics of heavy hydrocarbon feedstock

Наименование показателя	КН	АН	ЗН	УН
Вязкость, ν_{20} , мм ² /с	1609,0	1999,8	742,9	2852,4
Фракционный состав, % мас.				
НК-200 °С	6,7	4,6	13,5	5,0
200-360 °С	34,6	27,9	17,3	28,0
360-500 °С, % мас.	34,6	41,6	25,1	35,8
>500 °С, % мас.	24,1	25,9	44,4	31,2
Содержание серы, % мас.	3,65	4,74	4,53	1,98
Отношение Н/С	1,72	1,52	1,67	1,68
Групповой углеводородный состав, % мас.				
Насыщенные УВ	24,9	22,2	24,6	25,3
Ароматические УВ	45,4	45,4	43,5	48,5
Смола (С)	24,5	26,2	21,5	18,1
Асфальтены (А)	5,2	6,2	10,4	8,1
Соотношение С/А	4,7	4,2	2,1	2,2

Крекинг тяжелых нефтей проводили в автоклаве объемом 12 см³ при температуре 450 °С и продолжительности от 60 до 120 мин. Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла 7 г.

Вещественный состав жидких продуктов крекинга (определение содержания смол, асфальтенов и масел по стандартной схеме СТО 1246-2011) описан в работе [18]. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографе «Кристалл-2000М».

Групповой углеводородный состав исходных масел выделенных из нефтей и продуктов их крекинга устанавливали с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном оксиде алюминия II степени активности по Брокману (аттестованная методика СТП СЖШИ 1216-2006 ИХН СО РАН). Хроматографическая колонка, размером 75 × 1,8 см, заполнялась сорбентом «мокрым» способом, для снятия теплоты смачивания сорбента и уменьшения каналаобразования, в соотношении образец:сорбент 1:80 по массе. Навеску образца смешивали с гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Затем н-гексаном выделяли фракции насыщенных, моно- и биароматических углеводородов (УВ), триароматические УВ элюировали смесью спирт («люкс» ОАО «Спиртовой комбинат», г. Мариинск) : бензол (1:1 по объему), а полиароматические УВ – хлороформом. Контроль разделения УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре Specord UV-vis.

Расчет средних структурных параметров проводили по эмпирическим формулам на основе ¹H ЯМР данных, элементного анализа и значений молекулярной массы [19-20]. Спектры ¹H ЯМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан).

Средние молекулярные массы асфальтенов определяли криоскопическим методом на приборе для определения молекулярной массы «Крион», разработанном и изготовленном в ИХН СО РАН. В качестве растворителя используется нафталин, температура нагревающего элемента – 82 °С. Время растворения анализируемого вещества в нафталине – 45-60 мин. Время, выдерживаемое для расплавления растворителя – 15 мин, между повторными измерениями – 15 мин. Все процедуры измерения повторяются до 3-х сходящихся значений.

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

Результаты термкрекинга тяжелых нефтей с высоким соотношением смол к асфальтенам представлены в табл. 2. Установлено, что от 60 до 100 мин крекинга выход побочных продуктов (газа и кокса) линейно увеличивается. При увеличении

продолжительности крекинга со 100 до 120 мин выход данных продуктов резко увеличивается, особенно в случае КН, где выход данных продуктов увеличился на 16,6% мас. По данным вещественного состава видно, что значительная деструкция смол наблюдается только при продолжительности крекинга 100 мин и более. Дополнительно образуется не более 3% мас. масел для обеих нефтей. Реакции конденсации протекают достаточно активно с увеличением продолжительности, так суммарный выход асфальтенов и кокса для КН составляет 9,0%, а для АН – 10,5% мас. Это указывает на образование 4% мас. вторичных асфальтенов, из которых далее образуется кокс.

Таблица 2

Состав продуктов термкрекинга кармальской и ашальчинской тяжелой нефти
Table 2. Composition of thermal cracking products of Karmalskaya and Ashalchinskaya heavy oil

Содержание, % мас.	кармальская нефть					ашальчинская нефть				
	И*	Продолжительность, мин				И*	Продолжительность, мин			
		60	80	100	120		60	80	100	120
кокс	0,0	1,0	1,4	2,0	6,2	0,0	1,1	1,4	1,8	3,4
газ	0,0	0,6	0,9	1,8	14,2	0,0	0,4	0,7	1,0	2,6
масла	70,3	66,2	68,6	72,9	65,4	67,6	70,4	70,3	70,2	68,9
смолы	24,5	27,4	23,7	17,9	11,6	26,2	20,7	20,2	19,7	18,0
А*	5,2	4,8	5,4	5,4	2,8	6,2	7,4	7,4	7,3	7,1
Σ А*+кокс	5,2	5,8	5,8	7,4	9,0	6,2	8,5	8,8	9,1	10,5
Фракционный состав, % мас.										
НК–200 °С	6,7	6,5	6,7	12,7	16,7	4,6	7,7	7,8	7,7	8,3
200–360 °С	34,6	36,9	37,0	39,4	32,7	27,9	31,0	30,6	30,1	29,6
>360 °С	58,7	55,0	54,0	44,1	30,2	67,5	59,8	59,5	59,4	56,1

Примечание: И* – исходная нефть, А* – асфальтены
Note: И* – original oil, А* – asphaltenes

Таблица 3

Состав продуктов термкрекинга зюзеевской и усинской тяжелой нефти
Table 3. Composition of thermal cracking products of Zyuzeevskaya and Usinskaya heavy oil

Содержание, % мас.	зюзеевская нефть					усинская нефть				
	И*	Продолжительность, мин				И*	Продолжительность, мин			
		60	80	100	120		60	80	100	120
кокс	0,0	2,8	3,4	5,7	6,8	0,0	3,2	4,9	6,0	6,6
газ	0,0	4,5	5,0	5,5	6,9	0,0	4,7	5,8	7,8	8,3
масла	68,1	75,0	74,7	73,8	71,4	73,9	71,2	71,6	72,2	73,0
смолы	21,5	12,7	11,0	11,1	11,5	18,0	14,5	13,0	10,2	8,7
А*	10,4	7,0	5,9	3,9	3,4	8,1	6,4	4,7	3,8	3,4
Σ А*+кокс	10,4	9,8	9,3	9,6	10,2	8,1	9,6	9,6	9,8	10,0
Фракционный состав, % мас.										
НК–200 °С	13,5	17,0	22,0	25,3	25,2	5,0	13,5	21,7	22,8	25,3
200–360 °С	17,3	26,8	28,6	26,4	24,7	28,0	28,6	30,4	27,4	33,1
>360 °С	69,2	50,9	41,0	37,1	36,4	67,0	50,0	37,2	36,0	28,7

Примечание: И – исходная нефть, А – асфальтены
Note: И – original oil, А – asphaltenes

Для КН отмечается большее образование светлых фракций, по сравнению с АН при крекинге. Так при 100 мин крекинга дополнительно образуется 6 % бензиновых и 4,8 % мас. дизельных фракций. При увеличении продолжительности крекинга до 120 мин реакции деструкции ускоряются,

на что указывает снижение содержания дизельных фракций до 32,7% мас., что на 1,9% мас. меньше, чем в исходной нефти. Для АН дополнительно образуется 6% мас. светлых фракций.

Результаты крекинга нефтей с большим содержанием асфальтенов ЗН и УН представлены в

табл. 3. По выходу побочных продуктов при 60 мин крекинга видно, что компоненты данных нефтей легко подвергаются крекингу. Суммарный выход побочных продуктов при данной продолжительности составил около 8 % мас. с преобладанием газообразных продуктов над коксом. При увеличении продолжительности крекинга в 2 раза выход побочных продуктов составил 14-15% мас.

Активное коксообразование для данных нефтей приводит к снижению содержания асфальтенов в составе жидких продуктов в 2-3 раза. По суммарному выходу кокса и асфальтенов можно сделать заключение, что при крекинге данных нефтей реакции конденсации протекают медленнее, а для ЗН отмечается большая скорость деструкции асфальтенов, чем их образование. Для ЗН отмечается образование дополнительных количеств масел, в то время как для УН их содержание снижается во всех экспериментах, что указывает на их участие в образовании, как побочных продуктов, так и смол. При продолжительности крекинга от 60 до 100 мин содержание смол снижается на 3,5-7,8% мас. В то время как для ЗН содержание смол во всех экспериментах близко и составляет 11-12% мас.

По данным фракционного состава видно, что при 60 мин крекинга ЗН образуется дополнительно 13,0% мас. светлых фракций, при 80 и 100 мин – 19,8 и 20,9% мас. При 120 мин наблюдается снижение выхода светлых фракций, что указывает на преобладание вторичных реакций крекинга. Для УН максимальный выход светлых фракций наблюдается при 120 мин крекинга и составляет 58,4% мас., что на 25,4% мас. больше, чем в исходной нефти.

Таким образом, по данным, представленным в табл. 2 и 3, можно сделать заключение, что оптимальной продолжительностью крекинга для КН и АН будет – 100 мин, для ЗН – 80 мин, а для УН – 120 мин.

Вследствие значительного увеличения масел в составе жидких продуктов дополнительно они были разделены на фракции (рисунок). Так для нефтей Ашальчинского и Кармальского месторождений при термическом крекинге наблюдается увеличение биароматических УВ и снижение моно- и полиароматических УВ. При этом разница для данных объектов отмечается в образовании насыщенных и триароматических УВ.

Для нефтей Зюзеевского и Усинского месторождений при термокрекинге увеличивается содержание моноароматических УВ и снижается содержание триароматических (рис. 1). Отмечается,

что после термокрекинга зюзеевской нефти в составе масел содержание насыщенных и биароматических УВ увеличивается, а полиароматических – уменьшается. В то же время для усинской нефти наблюдаются обратные зависимости в составе масел для этих групп углеводородов.

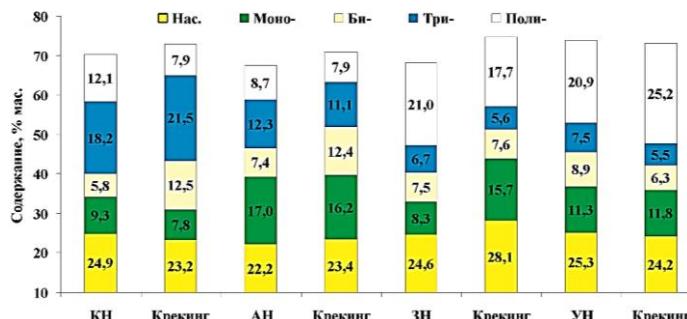


Рис. Групповой углеводородный состав исходных нефтей и продуктов их термокрекинга

Fig. Group hydrocarbon composition of initial oils and products of their thermal cracking

В табл. 4 представлены характеристики молекул исходных асфальтенов и образующихся после термокрекинга: ММ – молекулярная масса; m_a – количество блоков в средней молекуле; K_a и $K_{нас}$ – количество ароматических и нафтеновых циклов; n – средняя длина алифатических заместителей; f_a – фактор ароматичности; C_a , $C_{наф}$ и C_p – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах; Γ^* – сумма атомов кислорода, азота и серы в средней молекуле асфальтенов.

Исходные асфальтены, выделенные из нефти Кармальского месторождения, состоят из 3-4 блоков со средним составом $C_{130}H_{159.4}N_{3.0}S_{3.9}O_{2.2}$ и молекулярной массой 1921 а.е.м. (табл. 4). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 38 атомов углерода, объединенных в 2-3 нафтеновых и 3-4 ароматических цикла. Доля атомов углерода, заключенная в ароматические структуры, составляет – 45%. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах одного среднего блока (C_p^*) составляет 10, а длина алкильной цепи (n) не превышает 3,8. Также исходные асфальтены содержат 3 атома азота, 4 – серы и 2 – кислорода. Из этого следует, что на каждый их структурный блок условно приходится $N^* - 0,88$, $S^* - 1,14$ и $O^* - 0,65$. Предположительно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп пиридина, тиафена и сульфидных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

После крекинга усредненные молекулы представляют собой гетероорганические четырехблочные структуры со средним составом $C_{111,6}H_{123,4}N_{2,5}S_{3,0}O_{4,7}$ и средней молекулярной массой 1668 а.е.м. При этом на один структурный блок приходится на 7 атомов углерода меньше, чем в исходных асфальтенах ($C^*=31$). При термокрекинге активно протекают реакции ароматизации, за счет чего возрастает фактор ароматичности с 45,0 до 55,1%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах и их средняя длина снижается с 33,9 до 21,9 и с 3,80 до 3,56, соответственно, что указывает на протекание реакций деалкилирования и циклизации. Согласно данным табл. 4, каждый структурный блок содержит $N^* = 0,69$, $S^* = 0,83$ и $O^* = 1,31$. Большие значения O^* по сравнению с исходными асфальтенами указывают на то, что образование асфальтенов протекает, в том числе, за счет конденсации высокомолекулярных кислородсодержащих соединений.

Усредненные молекулы асфальтенов, выделенные из нефти Ашальчинского месторожде-

ния, в 1,5 меньше асфальтенов КН, при этом состоят из 3 блоков со средним составом $C_{86,6}H_{92,5}N_{1,5}S_{3,9}O_{2,8}$ и молекулярной массой 1285 а.е.м. (табл. 4). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 29 атомов углерода, объединенных в 4 ароматических и 2 нафтеновых цикла. Доля атомов углерода, заключенная в ароматические структуры, больше половины и составляет – 51,3%. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах одного среднего блока (C_n^*) составляет 6,3, а длина алкильной цепи (n) – 3,65. В состав средних молекул асфальтенов АН входит 1,5 атома азота, 4 – серы и 3 – кислорода. Из этого следует, что на каждый их структурный блок условно приходится $N^* = 0,52$, $S^* = 1,35$ и $O^* = 0,96$. Вероятно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп тиофена, карбоновых кислот, а также эфирных и сульфидных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

Таблица 4

Структурно-групповой анализ асфальтенов исходных нефтей и выделенных из жидких продуктов крекинга
Table 4. Structural group analysis of asphaltenes of initial oils and those isolated from liquid cracking products

Образец	Параметр									
	ММ	m_a	K_a	$K_{наф}$	n	f_a	C_a	$C_{наф}$	C_n	Γ^*
Асфальтены кармальской нефти										
Исходные	1921	3,4	12,6	9,4	3,8	45,0	58,6	37,5	33,9	9,1
После крекинга	1668	3,6	13,1	7,1	3,6	55,1	51,5	28,2	21,9	10,2
Асфальтены ашальчинской нефти										
Исходные	1285	2,9	11,3	5,6	3,7	51,3	42,9	22,3	18,4	8,2
После крекинга	1390	3,3	12,1	6,2	3,3	55,0	50,0	24,7	16,2	9,8
Асфальтены зюзеуской нефти										
Исходные	1921	3,8	15,5	9,3	3,6	48,4	62,0	32,4	33,6	11,8
После крекинга	782	1,9	9,6	3,5	2,5	66,2	34,3	12,4	5,2	6,0
Асфальтены усинской нефти										
Исходные	1400	2,6	9,6	6,5	3,7	48,1	44,3	25,9	21,9	9,9
После крекинга	738	1,2	11,5	2,6	2,6	73,9	38,3	6,6	7,0	4,1

Примечание: Γ – количество атомов серы, азота и кислорода в усредненной молекуле

Note: Γ – the number of sulfur, nitrogen, and oxygen atoms in an average molecule

После крекинга средняя молекула асфальтенов укрупняется, ММ увеличивается с 1285 до 1390 а.е.м., а m_a с 2,9 до 3,3. Количество атомов углерода в среднем структурном блоке снижается на 1, кольцевой состав практически не изменяется, за исключением незначительного снижения K_a^* с 3,9 до 3,7. Однако при этом фактор ароматичности увеличивается на 3,7%, что указывает на участие в образовании вторичных молекул асфальтенов ароматических фрагментов линейного строения (несконденсированных). Протекающие при крекинге реак-

ции деалкилирования способствуют снижению количества атомов углерода в алифатических фрагментах в среднем структурном блоке с 6,3 до 4,9. Незначительное снижение средней длины алкильной цепи с 3,65 до 3,31 вероятно указывает на отрыв метильных и реже этильных фрагментов. По количеству гетероатомов в среднем структурном блоке видно, что вероятно в образовании кокса будут участвовать серо- и азотсодержащие фрагменты (содержание которых снижается), а в образовании вторичных асфальтенов кислородсодержащие фрагменты.

Асфальтены, выделенные из исходной нефти Зюзеевского месторождения, представляют собой смесь гетероорганических молекул, преимущественно состоящих из 4 блоков со средним составом $C_{128}H_{146,5}N_{2,5}S_{3,3}O_6$ и молекулярной массой 1920 а.е.м. (табл. 4). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 33-34 атомов углерода, объединенных в 6 нафтеново-ароматических циклов. Показано, что доля атомов углерода, заключенная в ароматические структуры, составляет почти половину от общего их числа – 48,4%. При этом на каждое ароматическое ядро приходится два-три нафтеновых цикла. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах одного среднего блока (C_n^*) составляет 8,8, длина цепи которых (n) не превышает 3,56. Также исходные асфальтены содержат от 2 до 3 атомов азота, по 3 – серы и до 6 – кислорода. Из этого следует, что на каждый их структурный блок условно приходится $N^* - 0,65$, $S^* - 0,87$ и $O^* - 1,57$. Предположительно, такое распределение гетероатомов свидетельствует о том, что рассматриваемые асфальтены содержат в своем составе значительное количество функциональных групп карбоновых кислот и сложноэфирных мостиков, связывающих структурные блоки молекул.

Существенно отличаются по своим характеристикам асфальтены, полученные после термического крекинга нефти. Их усредненные молекулы представляют собой гетероорганические двухблочные структуры со средним составом $C_{51,8}H_{45,2}N_{1,3}S_{1,3}O_{3,4}$ и средней молекулярной массой 782 а.е.м. При этом на один структурный блок приходится около 27 атомов углерода (т.е. на 6-7 меньше, чем для асфальтенов исходной нефти). За счет реакций ароматизации среднее количество циклов в одном блоке увеличивается с 6,5 до 6,9 (количество K_a^* возрастает, а K_n^* снижается), соответственно фактор ароматичности возрастает до 66,1%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах и их средняя длина снижается с 33,6 до 5,2 и с 3,56 до 2,49, соответственно, что указывает на активно протекающие реакции деалкилирования и циклизации. Согласно данным табл. 4, общее содержание N и O в средней молекуле асфальтенов продуктов крекинга снижается в 2 раза и S – в 3 раза. Таким образом, каждый структурный блок содержит N^* и S^* по 0,69 и $O^* - 1,80$. Большие значения N^* и O^* указывают на то, что образование асфальтенов протекает в том числе за счет конденсации высокомолекулярных азот- и кислородсодержащих соединений.

Асфальтены, выделенные из УН, представляют собой смесь гетероорганических молекул, преимущественно состоящих из 2-3 блоков со средним составом $C_{92}H_{109,6}N_{1,1}S_{1,7}O_{7,1}$ и молекулярной массой 1400 а.е.м. (табл. 4). Структурный блок такой усредненной молекулы состоит из 35 атомов углерода, объединенных в 6 нафтеново-ароматических циклов. Показано, что доля атомов углерода, заключенная в ароматические структуры, составляет почти половину от общего их числа – 48,1%. Количество C_n^* и n составляет 8,4 и 3,69. По данным среднего структурного блока, асфальтены УН схожи с асфальтенами ЗН. Однако значительные отличия прослеживаются в содержании гетероатомов. На каждый их структурный блок условно приходится $N^* - 0,42$, $S^* - 0,65$ и $O^* - 2,73$. Из этого видно, что азота и серы в асфальтенах УН меньше в 1,3-1,5 раза, а кислорода в 1,7 раз больше, чем в асфальтенах ЗН. Это указывает на высокое содержание в составе молекул асфальтенов различных кислородсодержащих функциональных групп.

После термического крекинга УН асфальтены претерпевают значительные преобразования. Количество структурных блоков в молекуле снижается с 2,6 до 1,2, а ММ уменьшается почти в 2 раза с 1400 до 738 а.е.м., со средним составом $C_{51,8}H_{39,2}N_{1,0}S_{0,8}O_{2,3}$. Количество атомов углерода в среднем структурном блоке увеличивается до 43, как и количество колец. Так средний структурный блок состоит из 12 циклов – 10 ароматических и 2 нафтеновых. При крекинге УН достаточно интенсивно протекают реакции ароматизации и конденсации, на что указывает не только увеличение количества ароматических циклов в среднем блоке, но и фактор ароматичности, который увеличился с 48,1 до 73,9%. Количество атомов углерода в алифатических фрагментах среднего структурного блока составляет 5,8 со средней длиной 2,58. При крекинге нефтей 2 группы отмечается значительное снижение как количества алифатических атомов углерода, так и средней длины алкильных цепей по сравнению с нефтями 1 группы. Это может быть обусловлено в первую очередь наличием эфирных связей C–O–C в алифатических заместителях, которые при крекинге нефти легко разрушаются. Косвенным подтверждением этому является снижение содержания кислорода в асфальтенах ЗН и УН после крекинга. В то же время в асфальтенах КН и АН после крекинга наблюдается увеличение содержания кислорода. В среднем структурном блоке асфальтенов УН количество кислорода снижается с 2,73 до 1,92, а на среднюю молекулу этот показатель снижается на 4,8 атома.

ВЫВОДЫ

Установлено, что при термическом крекинге тяжелых нефтей с высоким соотношением смол к асфальтенам по отношению к нефтям с низким соотношением, реакции деструкции протекают медленно, в то время как реакции конденсации более явно выражены. Так для АН и КН выход побочных продуктов в 3–4 раза меньше, чем для ЗН и УН. Для ЗН и УН отмечается снижение содержания асфальтенов в жидких продуктах крекинга по сравнению с АН и КН. Более глубокая деструкция смолисто-асфальтеновых компонентов при крекинге ЗН и УН приводит к увеличению выхода светлых фракций более 20 % мас.

Установлено, что для нефтей Ашальчинского и Кармальского месторождений при термическом крекинге наблюдается увеличение биароматических УВ и снижение моно- и полиароматических УВ. При этом разница для данных объектов отмечается в образовании насыщенных и триароматических УВ. Показано, что после крекинга ЗН содержание насыщенных и биароматических УВ уменьшается в составе масел, а полиароматических увеличивается. В то же время для усинской нефти наблюдаются обратные зависимости в составе масел для этих групп углеводородов.

Показано, что при термокрекинге КН и АН блочность молекул увеличивается, реакции деал-

кирования протекают медленно. В образовании асфальтенов участвуют различные гетероароматические фрагменты. Установлено, что для ЗН и УН деструкция асфальтенов протекает более интенсивно, усредненные молекулы становятся меньше, количество блоков снижается в 2 раза. За счет реакций ароматизации и деалкилирования молекулы становятся более сконденсированными.

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 the absence of a 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 G. Catalytic 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. 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.
5. Нальгиева Х.В., Копытов М.А. Исследование продуктов термоллиза асфальтенов из вакуумного остатка Усинской нефти, добываемой в сверхкритической воде. *Химия твердого топлива*. 2022. Т. 56. С. 116–122. DOI: 10.31857/S0023117722020074.
6. 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.

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 G. Catalytic 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. 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.
5. 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. *Khim. Tverd. Topliva*. 2022. V. 56. P. 116–122 (in Russian). DOI: 10.3103/S0361521922020070.
6. 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.

7. **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.
8. **Mukhamatdinov I.I., Sviridenko N.N.** Special Issue Catalysis for Bitumen/Heavy Oil Upgrading and Petroleum Refining. *Catalysts*. 2024. V. 14. N 8. P. 524. DOI: 10.3390/catal14080524.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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. *Computer Aided Chem. Eng.* 2005. V. 20. P. 469–474. DOI: 10.1016/S1570-7946(05)80200-7.
13. **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.
14. **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.
15. **Sviridenko N.N., Urazov K.Kh.** Catalytic upgrading of heavy oil from the Ashalchinskoye oilfield. *Petrol. Sci. Technol.* 2022. V. 41. N 20. P. 1918–1933. DOI: 10.1080/10916466.2022.2104872.
16. **Mukhamatdinov I.I., Salih Sh.S.I., Ismael M., Aliev F.A., Davletshin R.R., Vakhin A.V.** Influence of Naphthenic Hydrocarbons and Polar Solvents on the Composition and Structure of Heavy-Oil Aquathermolysis Products. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 36. P. 13191–13203. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c02341.
17. **Мустафин И.А., Ахметов А.Ф., Гимадиева А.Р., Ханов А.Р., Галиахметов Р.Н., Судакова О.М.** Получение 2-этилгексаноата никеля – прекурсора катализаторов крекинга тяжелого углеводородного сырья. *Химия и технология топлив и масел*. 2022. № 6. С. 27–29. DOI: 10.32935/0023-1169-2022-634-6-27-29.
18. **Иовик Ю.А., Кривцов Е.Б.** Термическое превращения серосодержащих компонентов окисленного вакуумного газойля. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. С. 377–383. DOI: 10.31857/S0028242120030089.
19. **Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Леонтьев А.Ю., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.** Исследование состава высоковязких тяжелых нефтей методом ядерной магнитно-резонансной спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 1. С. 52–58. DOI: 10.6060/ivkkt.20216401.6261.
20. **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.
7. **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.
8. **Mukhamatdinov I.I., Sviridenko N.N.** Special Issue Catalysis for Bitumen/Heavy Oil Upgrading and Petroleum Refining. *Catalysts*. 2024. V. 14. N 8. P. 524. DOI: 10.3390/catal14080524.
9. **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. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
10. **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.
11. **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.
12. **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. *Computer Aided Chem. Eng.* 2005. V. 20. P. 469–474. DOI: 10.1016/S1570-7946(05)80200-7.
13. **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.
14. **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.
15. **Sviridenko N.N., Urazov K.Kh.** Catalytic upgrading of heavy oil from the Ashalchinskoye oilfield. *Petrol. Sci. Technol.* 2022. V. 41. N 20. P. 1918–1933. DOI: 10.1080/10916466.2022.2104872.
16. **Mukhamatdinov I.I., Salih Sh.S.I., Ismael M., Aliev F.A., Davletshin R.R., Vakhin A.V.** Influence of Naphthenic Hydrocarbons and Polar Solvents on the Composition and Structure of Heavy-Oil Aquathermolysis Products. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. N 36. P. 13191–13203. DOI: 10.1021/acs.iecr.1c02341.
17. **Mustafin I.A., Akhmetov A.F., Gimadieva A.R., Khanov A.R., Galiakhmetov R.N., Sudakova O.M.** Preparation of Nickel 2 Ethylhexanoate, a Precursor of Cracking Catalysts for Heavy Hydrocarbon Feedstocks. *Chem Technol Fuels Oils*. 2023. V. 58. P. 942–945. DOI: 10.1007/s10553-023-01472-1.
18. **Iovik Y.A., Krivtsov E.B.** Thermal transformations of sulfur-containing components of oxidized vacuum gas oil. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. P. 341–347. DOI: 10.1134/S0965544 120030081.
19. **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.
20. **Sviridenko N.N., Urazov K.K., 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.

Поступила в редакцию (Received) 02.12.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 24.02.2025