

УДК 665.642:547.9

## ГРУППОВОЙ СОСТАВ УГЛЕВОДОРОДОВ И ГЕТЕРОАТОМНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОДУКТАХ СТУПЕНЧАТОГО ТЕРМОЛИЗА АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

© 2018 г. Д. С. Корнеев<sup>1,\*</sup>, В. Н. Меленевский<sup>2</sup>, Г. С. Певнева<sup>1</sup>, А. К. Головкин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А. А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия

\*E-mail: korneev@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 03.03.2017 г.

Исследован групповой состав углеводородов (УВ) и гетероатомных соединений в продуктах ступенчатого термолиза асфальтенов нефти Усинского месторождения при температурах 120, 230, 370, 500 и 750 °С. Методом хроматомасс-спектрометрии были изучены летучие продукты термолиза, образующиеся на каждой ступени процесса. Установлено, что: основными продуктами ступенчатого термолиза асфальтеновых молекул являются алкилбензолы (АБ) и насыщенные алифатические УВ (НАУ); ароматические фрагменты, полученные при 370 °С, главным образом, представляют собой отдельные структурные блоки молекул асфальтенов; бензотиофены (БТ) преобладают над дибензотиофенами (ДБТ) в качестве структурных фрагментов молекул асфальтенов. Показано, что с увеличением температуры процесса: соотношение алкилбензолы/насыщенные алифатические УВ (АБ/НАУ+Алкены) увеличивается в 6–7 раз; соотношение фенантрены/алкилбензолы (ФН/АБ) и полициклические ароматические УВ/алкилбензолы (ПАУ/АБ) снижается в 10 и 2 раза соответственно; увеличивается соотношение нафталины/алкилбензолы (НФ/АБ) в 2 раза.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, ступенчатый термолиз, асфальтены, структура, фрагменты, углеводороды.

**DOI:** 10.7868/S002824211802003X

В настоящее время, в добыче и переработке нефти тяжелое углеводородное сырье приходит на смену традиционным легким и средним нефтям [1, 2]. Наряду с тенденцией перехода нефтяной промышленности на тяжелые и битуминозные нефти возникает острая необходимость создания эффективных технологий их переработки. Это обусловлено высоким содержанием в тяжелом углеводородном сырье смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), в которых концентрируется основная часть гетероатомов и металлов нефти, что способствует быстрой и необратимой дезактивации катализаторов, а также избыточному образованию газа и кокса [1]. В настоящее время в области создания новых подходов к переработке тяжелого углеводородного сырья широко ведутся научные исследования [3], основными направлениями которых являются акватермолиз [2, 4, 5] и крекинг в присутствии активирующих добавок [6, 7].

Создание эффективных способов переработки тяжелого углеводородного сырья должно базироваться на детальном изучении химической природы высокомолекулярных гетероорганических соединений нефти. Значительные успехи в изучении

состава, свойств и структуры молекул асфальтенов достигнуты с помощью различных физико-химических методов анализа [8–12], а также теоретических расчетов параметров их молекул [13–16]. Кроме того, особое место в изучении структурной организации асфальтенов занимает термический анализ [17], который используется, главным образом, как эффективный способ разложения молекул асфальтенов на фрагменты с последующим их анализом [18–22]. Термолиз смолисто-асфальтеновых веществ и керогена нашел широкое применение в нефтяной геохимии для решения вопросов, связанных с происхождением нефтяных УВ, а также их распределением в зависимости от геологического возраста органического вещества (ОВ) [18–20]. Также термодеструктивными методами изучались стабильность асфальтенов [23] и образование из них коксоподобных веществ [24]. Зачастую, термообработка асфальтенов проводилась в различных термобарических, а также гидрогенизационных условиях [25, 26].

Исследования с использованием термических методов позволили установить, что структурными фрагментами молекул асфальтенов могут быть

УВ различных классов: от насыщенных до ароматических с числом колец 4 и более, а также гетероорганические соединения [21, 22, 25]. Несмотря на огромный интерес и научный опыт в области изучения структурной организации асфальтенов, остаются открытыми вопросы, связанные не только с установлением качественного и количественного состава их молекул, но и с методическими подходами к получению данных для объяснения химической природы асфальтенов.

Цель данной работы – исследование зависимости образования летучих углеводородных и гетероатомных соединений от температуры в процессе ступенчатого термолитического разложения асфальтенов в инертной среде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – асфальтены, выделенные из тяжелой нефти Усинского месторождения (табл. 1), расположенного в Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Асфальтены выделяли путем разбавления навески нефти 40-кратным массовым избытком *n*-гексана и выдерживания раствора в течение суток. Выпавшие в осадок асфальтены отделяли от раствора фильтрованием, максимально возможно очищали в аппарате Сокслета от масел и смол (мальтенов) *n*-гексаном до обесцвечивания

раствора. Чистые асфальтены извлекали из фильтра хлороформом, который затем выпаривали, и образец сушили до постоянного веса.

Асфальтены исследовали методом структурно-группового анализа (СГА), разработанным в ИХН СО РАН [27], который базируется на данных об элементном составе, молекулярной массе и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H. Элементный состав асфальтенов определяли на анализаторе CHNS Vario EL Cube. Молекулярную массу измеряли криоскопическим методом с массовой долей асфальтенов в нафталине 0,6% мас. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан) при 1%-ной концентрации веществ. По данным СГА, усредненная молекула асфальтенов представляет собой 3–4 структурных блока, состоящих из 11–12 ароматических и 14–15 нафтеновых циклов, имеющих в своем окружении до 6 алифатических атомов углерода (табл. 2).

В процессе ступенчатого термолитического разложения таких сложных многокомпонентных систем, как асфальтены, помимо реакций распада на фрагменты с меньшей молекулярной массой протекают реакции циклизации, ароматизации и конденсации с образованием твердого нерастворимого остатка. В данной работе

**Таблица 1.** Физико-химические свойства Усинской нефти

| $\rho_{20}$ , кг/м <sup>3</sup> | $v_{20}$ , м <sup>2</sup> /с | Элементный состав, мас. % |      |     |     |     | Вещественный состав, мас. % |       |            |
|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|------|-----|-----|-----|-----------------------------|-------|------------|
|                                 |                              | С                         | Н    | Н   | С   | О   | масла                       | смолы | асфальтены |
| 966.7                           | 3.9                          | 84.9                      | 12.0 | 0.6 | 2.0 | 0.5 | 73.9                        | 18.0  | 8.1        |

**Таблица 2.** Характеристика средней молекулы асфальтенов Усинской нефти

| Молекулярная масса, а.е.м. | Элементный состав, мас. %                      |       |       |            |            | Распределение атомов углерода, % |       |           |
|----------------------------|--|-------|-------|------------|------------|----------------------------------|-------|-----------|
|                            | С  | Н     | Н     | С          | О          | $f_a$                            | $f_n$ | $f_p$     |
| 1600 ± 30                  | 83.6   | 7.8   | 1.2   | 3.0        | 4.4        | 42.1                             | 52.7  | 5.2       |
| $m_a$ , ед.                | Количество углеродных атомов разного типа, ед. |       |       |            |            | Кольцевой состав, ед.            |       |           |
|                            | $C_a$  | $C_n$ | $C_p$ | $C_\alpha$ | $C_\gamma$ | $K_o$                            | $K_a$ | $K_{нас}$ |
| 3.3                        | 47.0   | 58.7  | 5.8   | 16.5       | 5.8        | 26.0                             | 11.5  | 14.5      |

$f_a, f_n, f_p$  – доля атомов углерода в ароматических, нафтеновых и алифатических фрагментах соответственно;  $C_a, C_n, C_p$  – количество атомов углерода в ароматических, нафтеновых, алифатических фрагментах соответственно;  $C_\alpha, C_\gamma$  – количество атомов углерода в  $\alpha$ -положении по отношению к ароматическим ядрам и гетерофункциональным, а также в терминальных метильных группах соответственно;  $K_o, K_a, K_{нас}$  – общее число колец в средней молекуле, число ароматических и насыщенных циклов соответственно;  $m_a$  – количество структурных блоков в средней молекуле

анализ летучих продуктов ступенчатого термолитического разложения проводился методом хромато-масс-спектрометрии.

Для определения температурного режима ступенчатого термолитического разложения асфальтенов использовался дифференциальный термический анализ (ДТА), который показал, что при температурах 120, 230, 370, 500 и 750 °С наблюдаются скачкообразные эндотермические тепловые эффекты ( $\Delta H > 0$ ), свидетельствующие об интенсивной деструкции связей в молекулах асфальтенов. Энергии связей, ответственных за деструкцию асфальтеновых молекул, различны при каждой температуре, что, с помощью анализа состава продуктов термических реакций, позволяет определить типы связей, посредством которых фрагменты соединялись в молекулах асфальтенов. Это послужило основой выбора температур, определенных ДТА, в качестве ступеней термолитического разложения, при которых последовательно проводилось разложение асфальтенов, при этом 750 °С – температура их полной конверсии.

Термическое разложение асфальтенов в инертной атмосфере проводилось на анализаторе SR Analyzer™ (Humble Instruments & Services, Inc.) со скоростью нагрева 25 °С/мин. Молекулярный состав летучих продуктов разложения определяли хромато-масс-спектральным методом (ХМС). Анализ осуществляли на системе: газовый хроматограф HP 6890 – масс-селективный датчик MSD 5975С, оборудованной пиролитической приставкой Pyroprobe 5000 Series, CDS/A analytical, Inc. Образец загружали в кварцевую трубку диаметром 2 мм, находящуюся внутри спирали из платиновой проволоки. Масса навески составляла 7 мг. Летучие продукты ступенчатого термолитического разложения выносили потоком гелия из кварцевой трубки и поступали в инжектор газового хроматографа HP 6890 с масс-селективным детектором MSD 5975С, что позволило провести идентификацию полученных соединений в режиме реального времени. Для анализа продуктов термолитического разложения использовали хроматографическую колонку HP-5MS длиной 30 м, внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенной фазы 0.25 мкм. Температурная программа газового хроматографа: 40 °С (4 мин) → 5 °С/мин до 290 °С → 290 °С (10 мин). Масс-спектрометр характеризуется следующими рабочими параметрами: ионизирующее напряжение 70 эВ, ток эмиссии 200 мкА, температура ионного источника 230 °С, квадруполя – 150 °С, интерфейса – 300 °С. Определение количественного содержания различных типов соединений в летучих продуктах ступенчатого термолитического разложения изученных образцов проводилось методом внутренней нормализации как отношение площади каждого отдельного пика к сумме площадей всех идентифицированных пиков в их масс-хроматограммах.

Проточный режим термолитического разложения, создаваемый потоком гелия, осуществляет не только транспортную

функцию переноса продуктов реакций в инжектор хроматографа, но и способствует снижению влияния вторичных реакций на состав и структуру образующихся продуктов, а ступенчатость процесса позволяет учитывать термодинамические различия в энергиях связей асфальтеновых молекул. Такой подход делает возможным определение типов связей, с помощью которых фрагменты соединялись в молекулах асфальтенов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам исследования проводилась качественная и количественная оценка содержания углеводородных и гетероорганических соединений в продуктах ступенчатого термолитического разложения асфальтенов, которые являются фрагментами их молекулярной структуры.

На рис. 1 представлена зависимость количества образованных продуктов термолитического разложения от температуры процесса. Каждая точка графика отражает долю соединений, обнаруженных на данной ступени, относительно всех идентифицированных продуктов термолитического разложения в данной работе. Полученные данные показывают, что в процессе ступенчатого термолитического разложения до 230 °С образуется лишь 0.7 отн.% летучих продуктов, тогда как более высокотемпературные ступени процесса характеризуются резким увеличением выхода продуктов, достигая 77.8 отн.% при 750 °С. Вероятно, что несмотря на тщательное очищение асфальтенов от масел и смол, на низкотемпературных ступенях процесса термолитического разложения десорбируются УВ, соосажденные в процессе выделения асфальтенов, а также образуются продукты деструкции за счет распада лабильных связей в алифатических и гетероатомных фрагментах. Температура термолитического разложения выше 230 °С способствует деструкции как устойчивых гетероатомных связей, так и основного углеродного скелета асфальтенов, вплоть до разрушения нафтеноароматических структур.

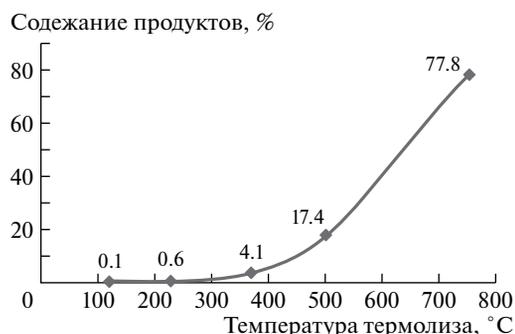


Рис. 1. Содержание продуктов термолитического разложения на каждой ступени процесса.

Анализ полученных данных показал (рис. 2), что по сумме продуктов всех ступеней термоллиза асфальтенов наблюдается наибольший выход алкилбензолов (АБ) – 42.7 отн.% и насыщенных алифатических УВ (НАУ) – 27.5 отн.%. В контексте термического разложения, НАУ являются простейшими продуктами деструкции ОВ, что, вероятно, обуславливает их высокое общее содержание в продуктах термоллиза асфальтенов. Алкены, безусловно, также относятся к одной из конечных форм продуктов термодеструктивных процессов, что подтверждается их суммарным выходом, составляющим 9.2 отн.%, третьим по величине после АБ и НАУ. Очевидной причиной максимального содержания АБ может являться преобладание данных фрагментов в структуре молекул асфальтенов. Кроме того, можно предположить, что бензольные кольца, сочлененные либо конденсированные с нафтеновыми циклами, частично распались до АБ. Учитывая весьма низкое содержание насыщенных циклических углеводородов (НЦУ) – 2.4 отн.% – с высокой вероятностью можно говорить о значительной деструкции НЦУ с образованием НАУ.

НАУ – насыщенные алифатические УВ, включающие алканы и изопренаны; НЦУ – насыщенные циклические УВ, включающие гомологические ряды циклогексанов, терпанов и стеранов; алкены – гомологический ряд алкенов, соответствующий распределению *n*-алканов; АБ, НФ, ФН, БТ, ДБТ – сумма алкилзамещенных бензолов, нафталинов, фенантронов, бензотиофенов и дибензотиофенов, соответственно, с различным числом и длиной алифатических заместителей; ПАУ – полициклические ароматические УВ, включающие как голоядерные тетра- и пентациклические соединения, так и их метилпроизводные.

На пути к пониманию химической природы молекул асфальтенов представляет интерес анализ распределения различных групп продуктов термоллиза на каждой ступени (табл. 3).

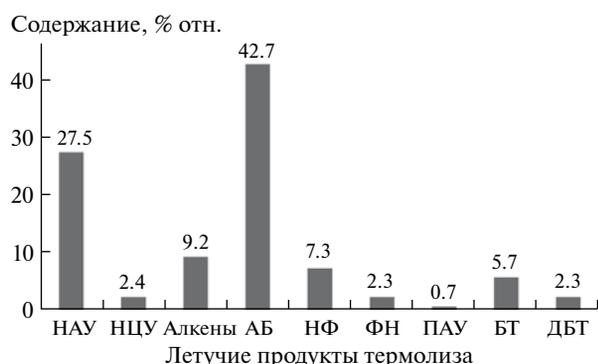


Рис. 2. Распределение продуктов ступенчатого термоллиза асфальтенов по группам.

**I ступень (120 °С).** В летучих продуктах термоллиза асфальтенов на первой ступени идентифицирован гомологический ряд *n*-алканов C<sub>21</sub>–C<sub>32</sub> с максимумом распределения, приходящимся на C<sub>26</sub>. Данные УВ являются соосажденными в процессе выделения асфальтенов, что подтверждается исследованиями УВ нефти Усинского месторождения [28], где обнаружен гомологический ряд *n*-алканов C<sub>12</sub>–C<sub>32</sub>. Каких-либо других соединений, кроме *n*-алканов, и, следовательно, признаков термического разложения на I ступени не обнаружено. Очевидно, что при столь низкой температуре деструкция асфальтеновых молекул маловероятна, но нельзя исключить протекание термических реакций по наиболее слабым связям, т.к. образовавшиеся при этом продукты могут быть высокомолекулярными и нелетучими, т.е. не идентифицируемыми на данной ступени термоллиза. Следует отметить, что на каждой последующей ступени с увеличением температуры процесса обнаруженный гомологический ряд НАУ закономерно смещается в сторону низкомолекулярных компонентов.

**II ступень (230 °С).** В продуктах термоллиза, образующихся при этих условиях, также как и на I ступени, обнаружены только НАУ. Однако в данном случае НАУ представлены не только нормальными, но и разветвленными структурами. Это свидетельствует о деструкции наиболее длинных алифатических цепей, соединяющих конденсированные блоки молекул асфальтенов и замещающих атом водорода на периферии ароматических ядер.

**III ступень (370 °С).** На данном этапе процесса впервые наблюдается образование широкого

Таблица 3. Состав продуктов каждой ступени термоллиза асфальтенов, отн.%

| Продукты термоллиза | Температура термоллиза, °С |     |      |      |      |
|---------------------|----------------------------|-----|------|------|------|
|                     | 120                        | 230 | 370  | 500  | 750  |
| НАУ                 | 100                        | 100 | 51.7 | 54.4 | 19.5 |
| НЦУ                 | 0                          | 0   | 5.6  | 5.3  | 1.5  |
| Алкены              | 0                          | 0   | 4.4  | 11.0 | 9.2  |
| АБ                  | 0                          | 0   | 18.5 | 15.7 | 50.3 |
| НФ                  | 0                          | 0   | 1.7  | 2.0  | 8.8  |
| ФН                  | 0                          | 0   | 9.7  | 2.2  | 1.9  |
| ПАУ                 | 0                          | 0   | 0    | 0.4  | 0.8  |
| БТ                  | 0                          | 0   | 5.2  | 7.0  | 5.5  |
| ДБТ                 | 0                          | 0   | 3.2  | 2.0  | 2.3  |

набора продуктов термолитиза — насыщенные и ароматические УВ, гетероорганические соединения. Однако, в отличие от последующих ступеней, в составе продукта термолитиза, полученного при 370 °С, не обнаружены ПАУ. Вероятно, что крупные конденсированные ароматические системы еще стабильны при данной температуре и их деструкция не происходит. Как упоминалось ранее, НАУ и АБ составляют основную суммарную долю продуктов термолитиза асфальтенов по всем ступеням. Такая же картина наблюдается и для III ступени термолитиза, где содержание НАУ является наибольшим и достигает 51.7% отн., АБ — 18.5% отн., что подтверждает термическую стабильность ароматических ядер молекул асфальтенов и, в первую очередь, свидетельствует о деструкции алифатических структур и нестабильных нафтеновых циклов. Важно отметить, что в составе АБ отсутствуют гомологи бензола с 1, 2, 3 метильными заместителями, тогда как длинноцепочечные алкилбензолы присутствуют в подавляющем количестве. Это обусловлено высокой энергией разрыва связи С—С в  $\alpha$ -положении по отношению к ароматическим ядрам, а температуры 370 °С недостаточно для преодоления данного энергетического барьера. Аналогичную причину имеет тот факт, что НФ и ФН в продуктах термолитиза асфальтенов на III ступени представлены УВ, имеющими 2–4 заместителя с длиной цепи не менее 2 атомов углерода. При этом голоядерные и метилзамещенные структуры отсутствуют. Кроме того, III ступень процесса примечательна высоким содержанием ФН, составляющим 9.7 отн.%, т.е. около 0.1 части продуктов термолитиза асфальтенов при 370 °С, представлена трициклическими ароматическими фрагментами, связанными с другими структурными блоками алифатическими и гетероатомными мостиками, а также, возможно, нафтеновыми циклами, которые могут быть дестабилизированы окружающими их гетерофункциями, ароматическими фрагментами за счет перераспределения электронной плотности посредством внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Особого внимания заслуживает распределение серосодержащих соединений в продуктах деструкции асфальтенов — БТ и ДБТ, содержание которых на III-ей ступени составляет 5.2% отн. и 3.2% отн. соответственно. Несмотря на близкие значения их долей, состав данных компонентов имеет важное отличие — БТ представлены алкилзамещенными гомологами с числом заместителей 1–3, тогда как ДБТ включают соединения с 1–5 заместителями в ароматическом ядре. Сложно сказать, связано это с деструкцией каких-либо фрагментов или наличием дополнительного ароматического кольца у ДБТ, но количество заместителей и возможных мест замещения у ДБТ по сравнению с БТ увеличилось на одну и ту же величину — 2.

**IV ступень (500 °С).** Анализ данных показал, что на данной ступени термолитиза НАУ и АБ также как и при 370 °С являются основными продуктами, где их содержание составляет 54.4 и 15.7 отн.% соответственно. Это свидетельствует об интенсивной деструкции насыщенных алифатических и циклических фрагментов молекул асфальтенов, что подтверждается образованием значительного количества алкенов (11.0 отн.%). Однако в составе АБ по-прежнему отсутствуют моно-, ди- и триметилзамещенные гомологи бензола. Отличительными особенностями состава продуктов термолитиза данной ступени от III является наличие метилнафталина и метилфенантрена, а также ПАУ, которые представлены пиреном, хризенном и трифениленом. При этом в составе НФ и ФН отсутствуют углеводороды с 4 алкильными заместителями. При анализе данных о содержании и распределении ароматических серосодержащих соединений выявлено, что содержание БТ на IV ступени процесса является максимальным по сравнению с их содержанием на остальных ступенях и составляет 7.0% отн., в т.ч. 4.2% отн. метилалкилбензотиофенов, которые значительно преобладают среди всех БТ. Кроме того, БТ представлены гомологами бензотиофена с числом алкильных заместителей 1–5, а также нафтобензотиофеном. Противоположная картина наблюдается для ДБТ, содержание которых является наименьшим и составляет 2.0% отн. Вероятно, что низкое содержание ДБТ отражает отсутствие в их составе гомологов с числом алифатических заместителей 3 и более, однако голоядерный дибензотиофен был идентифицирован в продуктах термолитиза асфальтенов при 500 °С. В совокупности такие данные свидетельствуют об увеличении глубины термической деструкции асфальтеновых молекул на IV ступени, где начинается распад наиболее устойчивых конденсированных структур.

**V ступень (750 °С).** Как описано выше, на заключительной ступени термолитиза асфальтенов образуется преобладающая доля продуктов реакций (77.8 отн.%), которые представлены практически всеми идентифицируемыми в данной работе соединениями. Очевидно это обусловлено тем, что при 750 °С становятся возможными реакции распада наиболее термодинамически устойчивых молекулярных фрагментов асфальтенов, что подтверждается идентификацией гибридных структур типа 1,2-дегидротетралин, отсутствующей в продуктах термолитиза на предшествующих ступенях. Кроме того, наблюдается ряд характерных особенностей распределения продуктов термолитиза при 750 °С: резкая смена соотношения НАУ и АБ, содержание которых составляет 19.5 и 50.3 отн.% соответственно; высокая доля НФ, достигающая 8.8 отн.%; отсутствие в продуктах термолитиза нафталина с 4 алкильными заместителями, а также бензотиофена с 4–5 заместителями. Очевидно,

что асфальтены на последней ступени термоллиза представляют собой укрупненные конденсированные ароматические системы с бедным алкильным обрамлением и короткими мостиками. Учитывая вышеизложенное и то, что моно-, ди-, три-, тетраметилзамещенные гомологи бензола составляют 37 отн.% в продуктах термоллиза при 750 °С, можно говорить о преобладании реакций деструкции конденсированных нафтеноароматических фрагментов. В результате происходит раскрытие циклов с образованием НАУ и алкенов, а также АБ с короткими боковыми заместителями.

В процессе термоллиза, начиная с III ступени, наряду с деструкцией молекул асфальтенов последовательно происходит конденсация их ароматических систем с образованием продуктов карбонизации [29]. Поэтому идентифицированные в работе соединения являются продуктами деструкции окружения конденсированных блоков молекул асфальтенов, а сами блоки, главным образом, трансформируются в “кокс”.

Полученные данные о содержании продуктов ступенчатого термоллиза асфальтенов не позволяют напрямую оценить степень количественных изменений идентифицированных соединений. В связи с этим представляет интерес анализ изменения соотношений различных структурных фрагментов асфальтенов в процессе термоллиза (рис. 3–5).

Безусловно, наиболее ярким изменением соотношения среди идентифицированных продуктов термоллиза является АБ/НАУ+Алкены, где до 500 °С данная величина незначительно снижается, после чего при 750 °С фиксируется резкий рост практически в 7.5 раз. Это связано с тем, что при 370 °С происходит интенсивная деструкция крупных алифатических структур, которая дополняется распадом нафтеновых фрагментов при 500 °С. Следовательно, на последней ступени термоллиза асфальтены имеют низкий потенциал образования НАУ+Алкены, тогда как частичное разрушение нафтеноароматических ядер с повышением температуры становится более вероятным. Тем же объясняется уменьшение отношения НЦУ/НАУ+Алкены в 2 раза – с увеличением температуры термоллиза от 370 °С до 750 °С насыщенные циклы склонны к разрушению и, отчасти, могут подвергаться дегидрированию.

Весьма интересная картина наблюдается при анализе данных ароматических фрагментов молекул асфальтенов (рис. 4). С увеличением температуры процесса снижается соотношение ФН/АБ и ПАУ/АБ в 10 и 2 раза соответственно, тогда как НФ/АБ возрастает в 2 раза. Возможными причинами данных закономерностей могут являться реакции конденсации ФН и ПАУ с крупными ароматическими системами, либо деструкция ФН и ПАУ до НФ, что



Рис. 3. Соотношения АБ/НАУ+Алкены и НЦУ/НАУ+Алкены на III, IV и V ступени термоллиза.

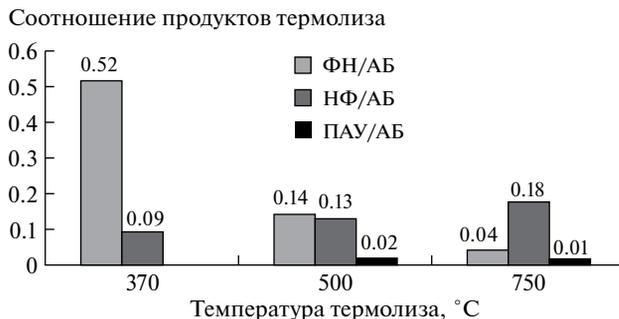


Рис. 4. Соотношения ФН/АБ, НФ/АБ и ПАУ/АБ на III, IV и V ступени термоллиза.

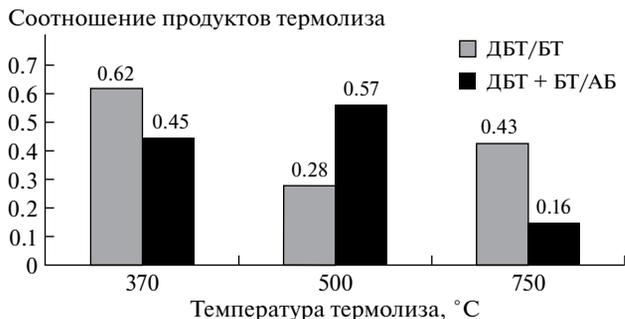


Рис. 5. Соотношения ДБТ/БТ и ДБТ+БТ/АБ на III, IV и V ступени термоллиза.

термодинамически, если и возможно, то исключительно на V ступени термоллиза. Кроме того, изменения соотношений ароматических продуктов термоллиза могут отражать истинную картину их содержания в структуре молекул асфальтенов на каждой ступени, а также термическую стабильность фрагментов, из которых они образованы.

Также вызывает интерес нелинейная зависимость изменения ДБТ/БТ, показывающая, что на ступенях термоллиза от 370 °С и выше ДБТ образуется меньше, чем БТ, причем при 500 °С их отношение является наименьшим и составляет 0.28. Повышение соотношения ДБТ/БТ на V ступени происходит благодаря интенсивному разрушению нафтеноароматических ядер молекул асфальтенов, где, очевидно, образуются более

конденсированные ароматические структуры. Подобная картина наблюдается для ДБТ+БТ/АБ, однако температура 500 °С соответствует максимуму данного соотношения (0.57) в отличие от ДБТ/БТ. Полученные закономерности свидетельствуют о высоком вкладе БТ в состав продуктов термолитического разложения на IV ступени за счет деструкции крупных полиядерных серосодержащих частей молекул асфальтенов посредством распада коротких алкильных мостиков и раскрытия нафтеновых циклов. Таким образом, БТ преобладают в качестве структурных фрагментов асфальтенов, при этом повышение ДБТ/БТ на последней ступени, по всей видимости, связано с деструкцией конденсированных серосодержащих нафтеноароматических систем с образованием ДБТ.

Таким образом, при проведении ступенчатого термолитического разложения асфальтенов в проточном режиме с исследованием летучих продуктов методом ХМС установлено, что основными структурными фрагментами асфальтеновых молекул, идентифицированными в данной работе, являются АБ и НАУ, общее содержание которых составляет 42.7 и 27.5 отн.%. Показано, что до 120 °С признаков деструкции не наблюдается, тогда как интенсивное разложение асфальтенов начинается при температуре выше 230 °С. Анализ результатов эксперимента позволяет предположить, что ароматические фрагменты асфальтенов, полученные на III ступени при 370 °С, главным образом, представляют собой индивидуальные структурные блоки, связанные в молекулах асфальтенов посредством алифатических и гетероатомных мостиков. Нафтеноароматические продукты термолитического разложения при 500 и 750 °С, напротив, являются частью крупных структурных блоков асфальтеновых молекул. Полученные данные о протекании ступенчатого термолитического разложения асфальтенов могут использоваться при оптимизации существующих и разработке новых способов и подходов к эффективной переработке тяжелого углеводородного сырья в термодеструктивных процессах с целью повышения выхода светлых фракций и минимизации образования нерастворимых продуктов уплотнения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ancheyta H.* Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum.: CRC. Taylor & Francis Group. 2013. XXIII. 524 p.
2. *Muraza O., Galadima A.* // Fuel. 2015. V. 157. P. 219.
3. *Gulyaeva L.A., Khavkin V.A., Shmel'kova O.I., Vinogradova N.Y.* // Chemistry and technology of fuels and oils. 2015. V. 51. № 4. P. 422.
4. *Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D.* // Fuel Processing Technology. 2015. V. 131. P. 270.
5. *Morimoto M., Sugimoto Y., Sato S., Takanohashi T.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 858.
6. *Alkhalidi S., Husein M.M.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 643.
7. *Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K., Dombrovskaya A.S., Krivtsova N.I.* // Procedia Chemistry. 2014. № 10. P. 326.
8. *Bonoldi L., Flego C., Galasso G.* // Energy Fuels. 2016. V. 30 (5). P. 3630.
9. *Сергун В. П., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 83.
10. *Гринько А. А., Головкин А.К.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 204.
11. *Петрова Л. М., Аббакумова Н.А., Фосс Т.Р., Романов Г.В.* // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 4. С. 262.
12. *Schuler B., Meyer G., Pena D., Mullins O.C., Gross L.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 31. P. 9870.
13. *Ruiz-Morales Y., Mullins O.C.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 5017.
14. *Шуткова С. А., Долomatov М.Ю., Дезорцев С.В.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 299.
15. *Alvarez-Ramirez F., Ruiz-Morales Y.* // Energy Fuels. 2013. V. 27 (4). P. 1791.
16. *Дмитриев Д.Е., Головкин А.К.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. Т. 18. № 2. С. 177.
17. *Tutanyan B.P., Igonina A.Y.* // Chemistry and Technology of fuels and oils. 2005. № 2. С. 52.
18. *Меленевский В. Н., Конторович А.Э., Каширицев В.А., Ким Н.С.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 4. С. 292.
19. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 25.
20. *Гордадзе Г.Н.* Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2015. 559 с.
21. *Гринько А.А., Головкин А.К.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 43.
22. *Гринько А.А., Мин Р.С., Сагаченко Т.А., Головкин А.К.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 4. С. 249.
23. *Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M.* // Energy and Fuels. 2008. V. 22. № 1. P. 449.
24. *Alshareef A.H., Tan X., Diner C., Zhao J., Scherer A., Azyat K., Stryker J.M., Tykwinski R.R., Gray M.R.* // Energy Fuels. 2014. V. 28. P. 1692.
25. *Rueda-Velasquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R.* // Energy Fuels. 2013. V. 27. P. 1817.
26. *Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В.* // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 1. С. 7.
27. *Golovko A.K., Kamyayev V.F., Ogorodnikov V.D.* // Russian Geology and Geophysics 2012. Т. 53. № 12. P. 1374.
28. *Гринько А.А., Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Головкин А.К.* // Материалы VI Всероссийской научно-практической конференции "Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа", г. Томск, 24–26 сентября 2013. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2013. С. 274.
29. *Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н.* // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. № 3. С. 129.