

УДК 665.64:665.6-405:(543.4+543.44)

ПАРАМЕТРЫ МАКРОСТРУКТУРЫ НЕРАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ УСИНСКОЙ НЕФТИ

Антипенко Владимир Родионович¹,
avg@ipc.tsc.ru

Гринько Андрей Алексеевич²,
grinko@tpu.ru

¹ Институт химии нефти СО РАН,
Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 4.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 30.

Актуальность исследования обусловлена тем, что процессы переработки нефтяных остатков, тяжелых нефтей и природных битумов, основанные на термической деструкции высокомолекулярных компонентов сырья, приводят не только к но-вообразованию дистиллятных фракций. Они всегда сопровождаются образованием нерастворимых в нефтяной среде про-дуктов карбонизации, обычно называемых коксом. Основными источниками для образования кокса являются смолы и ас-фальтены исходного сырья. Термическая деструкция смол и асфальтенов широко используются для изучения их молекуляр-ного строения. Информация о составе и свойствах нерастворимых продуктов, полученных при термическом воздействии на смолисто-асфальтеновые вещества, позволит получить информацию о путях их образования. Особенности макрострукту-ры нерастворимых коксообразных продуктов, полученных в процессе термоллиза смол и асфальтенов усинской нефти при различных температурах, не были установлены.

Цель: установление параметров макроструктуры нерастворимых продуктов, полученных при разных температурах авто-клавного термоллиза смол и асфальтенов усинской нефти в инертной атмосфере.

Объекты: нерастворимые в хлороформе продукты автоклавного термоллиза в атмосфере аргона при 250, 450 и 650 °С смол и асфальтенов тяжелой, высокосернистой, высокосмолистой нефти Усинского месторождения.

Методы: спектроскопия комбинационного рассеяния, рентгенодифракционный фазовый анализ.

Результаты. С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгенодифракционного фазового анализа охарактеризованы нерастворимые продукты автоклавного термоллиза при 250, 450 и 650 °С смол и асфальтенов усинской нефти. Установлено, что продукты, полученные при температурах 450 и 650 °С, по своим характеристикам соответствую-ют продуктам сравнительно высокой степени карбонизации. Их спектры комбинационного рассеяния содержат полосы в об-ласти 1350 и 1580 см⁻¹ (D- и G-полоса) и их обертоны в области 2700 и 3400 см⁻¹, характерные для углеродных материалов с невысокой степенью упорядоченности. Параметры их макроструктуры, определенные методом рентгенофазового анализа, особенности дифрактограмм также соответствуют карбено-карбоидам и коксу. В то же время нерастворимые продукты, полученные из смол при 250 °С, проявляют флуоресценцию в условиях регистрации КР-спектра, очень близки к исходным ас-фальтенам по параметрам макроструктуры, рассчитанным из результатов рентгенофазового анализа. Это дает основа-ние отнести их к асфальтеноподобным веществам, что подтверждает выводы, сформулированные нами ранее на основе их элементного состава, ИК-спектров, результатов пиролитического анализа в режиме Rock Eval и «on line» флэш-пиролиза.

Ключевые слова:

Усинская нефть, смолы, асфальтены, автоклавный термоллиз, нерастворимые продукты, спектры комбинационного рассеяния, рентгенодифракционный фазовый анализ.

Введение

Термическое воздействие на тяжелые высокосмоли-стые нефти, нефтяные остатки, природные битумы при-водит не только к образованию дополнительного количе-ства дистиллятных фракций за счет деструкции высоко-молекулярных компонентов (смол и асфальтенов), но и всегда сопровождается образованием нерастворимых в нефтяной среде и ароматических растворителей продук-тов карбонизации, обычно называемых коксом. Причем некоторые процессы термической переработки нефти це-ленаправленно используются для получения кокса, например, замедленное коксование [1, 2]. Считается, что основными коксогенами являются смолисто-асфальтеновые вещества (САВ). Изучение состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных из САВ при термическом воздействии, позволит получить ин-формацию о механизме и стадийности их образования [3].

В [4–9] показано, что при термической деструкции смол и асфальтенов нефти Усинского месторождения в автоклаве в атмосфере аргона при температурах 160...650 °С образуется набор продуктов, включаю-щий газы, масла, смолы, асфальтены и нераствори-мые в хлороформе и горячем бензоле продукты, условно названные коксом. Особенности состава ароматических углеводородов и сероорганических соединений масел, полученных из смол и асфальте-нов при различных температурах, описаны в [4–6]. Были также охарактеризованы так называемые «вто-ричные» смолы и асфальтены, выделенные из жидких продуктов термоллиза [4, 8, 9]. Совокупность данных об особенностях состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных из асфальтенов и смол в про-цессе их автоклавного термоллиза при различных тем-пературах [10], позволила высказать предположения

об их природе. Установлено [10], что все нерастворимые продукты, полученные при термолитизе смол и асфальтенов при 450 (КС450, КА450) и 650 °С (КС650, КА650), близки по своему составу и свойствам к коксу. У них низкое атомное отношение Н/С (0,28...0,78). В ИК-спектрах этих продуктов отсутствуют полосы, соответствующие валентным и деформационным колебаниям С–Н связей в алифатических структурных фрагментах (2800...3000, 1370, 1450, 720 см⁻¹). Их пиролизический анализ в варианте Rock Eval свидетельствует о низком нефтегенерационном потенциале, то есть способности генерировать летучие органические вещества при пиролизе.

В то же время нерастворимый продукт, полученный с высоким выходом при термолитизе смол при 250 °С (КС250), по всем перечисленным выше показателям состава и свойств нельзя отнести к коксу. Сделан вывод [10], что по элементному составу, ИК-спектрам, результатам пиролизического анализа в режиме Rock Eval и «on line» флэш-пиролиза (600 °С, 20 с) они соответствуют «асфальтеноподобным» веществам, образование которых, по-видимому, обусловлено разрывом при 250 °С наиболее лабильных S–S или C–S связей в смолах с генерацией макроциклов и последующей их рекомбинацией. Особенности макроструктуры нерастворимых коксообразных продуктов, полученных в процессе термолитиза смол и асфальтенов усинской нефти при различных температурах, не были установлены.

Целью данной работы является установление параметров макроструктуры нерастворимых продуктов, полученных при разных температурах автоклавного термолитиза смол и асфальтенов усинской нефти в инертной атмосфере.

Экспериментальная часть

Процедура автоклавного термолитиза смол и асфальтенов усинской нефти при различных температурах (160, 200, 250, 300, 450, 650 °С), выделения и разделения полученных продуктов (газ, мальтены и асфальтены жидкого продукта, нерастворимый твердый остаток – кокс) описана в [10]. В настоящей статье нерастворимые продукты термолитиза были охарактеризованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и рентгенодифракционного фазового анализа (РФА). Спектры КР регистрировали с использованием ИК-Фурье спектрометра Nicolet 5700 с Ramap модулем. Длина волны возбуждающего лазера 1064 нм. Спектры измеряли с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканов 2400.

РФА исходных асфальтенов усинской нефти и нерастворимых продуктов автоклавного термолитиза асфальтенов и смол осуществляли на рентгеновском дифрактометре Discover D8 фирмы Bruker (Cu K_α излучение, λ=0,154184 нм), оборудованном 2D детектором. Запись дифрактограммы осуществлялась в диапазоне углов 2θ от 5 до 80 градусов при комнатной температуре. Структурные параметры рассчитывали при помощи пакетов программ EVA V.1.3 и TOPAS V.4.2. Для идентификации фаз использована база данных PDF. В соответствии с работами [11, 12],

определялись следующие параметры макроструктуры изученных веществ.

Расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке d_m рассчитывалось по формуле Брэгга

$$d_m = \lambda / 2 \sin \Theta_{002}, \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения и Θ – угол, соответствующий максимуму 002-полосы. Расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алифатическими цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках определялось исходя из положения максимума γ-полосы по формуле

$$d_\gamma = \lambda / 2 \sin \Theta_\gamma, \quad (2)$$

Средний диаметр ароматического слоя L_a рассчитывался по формуле

$$L_a = 0,92 / FWHM_{100}, \quad (3)$$

где $FWHM_{100}$ – полная ширина 100-полосы на полувысоте ее максимума, измеренная в единицах $(\sin \Theta) / \lambda$.

Средняя высота пачки ароматических слоев рассчитывалась по формуле

$$L_c = 0,45 / FWHM_{002}, \quad (4)$$

где $FWHM_{002}$ – полная ширина 002-полосы на полувысоте ее максимума, измеренная в единицах $(\sin \Theta) / \lambda$.

Число ароматических слоев в пачке M и среднее число ароматических колец в слое NO_a рассчитывалось по формулам

$$M = (L_c / d_m) + 1 \text{ и } NO_a = L_a / 2,667, \quad (5)$$

Степень ароматичности молекул асфальтенов и коксов определялась по формуле

$$f_{a.p.} = S_{002} / (S_{002} + S_\gamma), \quad (6)$$

где S_γ и S_{002} площади пиков γ- и 002-полос.

Доля атомов углерода в пачечных структурах рассчитывалась по формуле

$$\varphi_a = f_{a.p.} - f_o, \quad (7)$$

где $f_o = 0,308 d_m - 0,970$ – степень перекрытия 002- и γ-полос [13].

Результаты и их обсуждение

Термообработка смол и асфальтенов при повышенных температурах должна способствовать их карбонизации, обусловленной крекингом периферийных алкильных заместителей, полиметиленовых мостиков, соединяющих структурные блоки, крекингом и/или ароматизацией нафтеновых структурных фрагментов, сшивкой ароматизированных структурных блоков. Соответственно должны происходить изменения в надмолекулярной организации (макроструктуре) образующихся карбонизированных материалов. Хорошо известно, что достаточно информативными методами изучения макроструктуры углеродных материалов являются спектроскопия КР и РФА.

КР достаточно широко используется для изучения особенностей строения природных и синтетических углеродных материалов и тяжелых нефтяных фракций [14–20]. Основное внимание при этом уделяется наличию и соотношению интенсивности полос в об-

ласти 1350 и 1580 см^{-1} , именуемых *D*- и *G*-полоса, соответственно. Считается, что для идеально чистого монокристаллического (высокоупорядоченного) графита характерно наличие только *G*-полосы в области 1580 см^{-1} . Появление и увеличение относительной интенсивности полосы *D* отражает увеличение степени разупорядоченности в углеродном материале. Кроме *D*- и *G*-полос в КР-спектрах углеродных материалов нефтяного происхождения наблюдаются их обертоны – полосы в области 2700 и 3250 см^{-1} , соответственно.

Большой объем экспериментальных исследований спектров КР различных природных и синтетических углеродсодержащих веществ выполнен в работе [18]. Из изученного в этой работе перечня образцов для нас особый интерес представляют родственные нефти природные образцы: озокериты, асфальты, асфальтиты, низшие и высшие кериты, антраксолиты и шунгиты. Было показано [18], что для озокеритов и асфальтов наблюдаются спектры люминесценции, а *D*- и *G*-полосы в области 1350 и 1580 см^{-1} , характеристичные для некристаллического полимеризованного углеродистого вещества, либо не проявляются, либо едва заметны. Уже у асфальтитов и низших керитов на фоне полос люминесценции проявляются уширенные, но довольно интенсивные полосы *D* и *G*. Спектры КР высших керитов, антраксолитов и шунгитов состоят только из рамановских полос *D* и *G* и их обертонов. То есть в перечисленном выше перечне веществ, включающих природные образцы с возрастающей степенью карбонизации, тип спектра КР изменяется от люминесцентного к люминесцентно-рамановскому и далее к рамановскому с двумя уширенными полосами *D* и *G* и их обертонами. Важно отметить, что авторы [18] делают вывод о недостижимости при трансформации природных битумов без участия катализаторов состояния кристаллического графита, для которого характерно наличие только *G*-полосы в области 1580 см^{-1} , ни при каких «разумных» значениях давления и температуры.

В работе [20] рассматривается возможность использования параметров полос в спектрах КР различных углеродных материалов для оценки их морфологии и степени упорядоченности. Сделан вывод, что из двух параметров: соотношения интенсивности I_{D1350}/I_{G1580} и полной ширины полосы D_{1350} на полувысоте её максимума – второй является более подходящим.

Как видно из рис. 1, продукты термолиты смол по-разному проявляют себя в условиях регистрации КР-спектра. Так же как исходные асфальтены, КС250 проявляет люминесценцию в условиях регистрации КР-спектра. Известно, что применение спектроскопии КР для характеристики некоторых природных битумов, тяжелых и остаточных фракций нефтей, обогащенных САВ, осложнено из-за сильного люминесцентного фона [15, 18]. Поэтому можно сделать вывод о том, что КС250 по степени карбонизации мало отличается от исходных асфальтенов. В спектрах КР продуктов термолиты смол при температурах термолиты 450 и 650 °С (КС450, КС650) люминесцентный фон не проявляется. В них присутствуют признаки наличия полос комбинационного рассеяния, что бо-

лее заметно при другом масштабе шкалы интенсивности (рис. 2). В спектре КР продуктов, полученных при термолиты асфальтенов (КА450, КА650, рис. 3), эти полосы проявляются более явно.

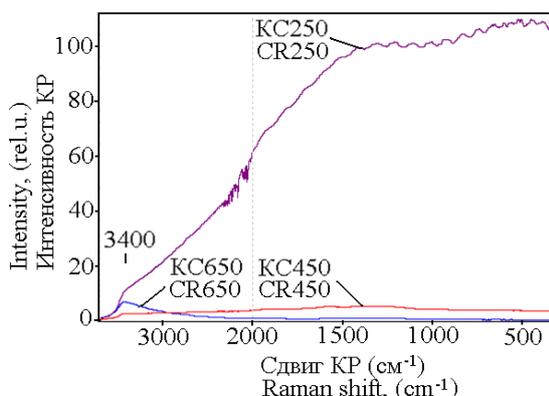


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния нерастворимых продуктов, полученных при термолиты смол при температурах 250 , 450 и 650 °С

Fig. 1. Raman spectra of insoluble products obtained by thermolysis of resins at 250 , 450 and 650 °С

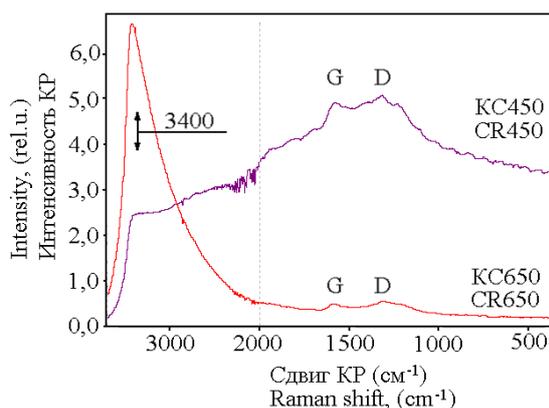


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния нерастворимых продуктов, полученных при термолиты смол при температурах 450 и 650 °С

Fig. 2. Raman spectra of insoluble products obtained by thermolysis of resins at 450 and 650 °С

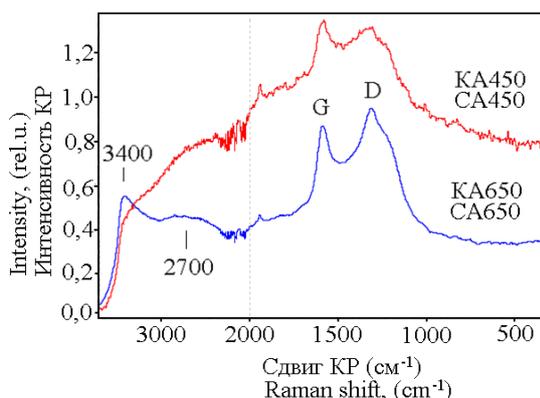


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния нерастворимых продуктов, полученных при термолиты асфальтенов при температурах 450 и 650 °С

Fig. 3. Raman spectra of insoluble products obtained by thermolysis of asphaltenes at 450 and 650 °С

Из рис. 1–3 можно сделать вывод, что наличие полос D , G характерно только для продуктов, полученных из смол и асфальтенов при 450 и 650 °С. Следует также отметить, что в спектрах КР образцов КА450, КА650 и КС450 наряду с полосами D и G наблюдается слабое плечо в области 2700 см^{-1} , а для КС650 эта полоса отсутствует. В спектрах КР всех перечисленных образцов также присутствует полоса различной интенсивности в области 3400 см^{-1} . Все эти признаки характерны для углеродсодержащих веществ с более высокой по сравнению с исходными смолами и асфальтенами степенью конденсации.

РФА широко используется для выявления закономерностей изменения параметров макроструктуры асфальтенов в процессах термического и термокаталитического превращения нефтей [21, 22], нефтяных остатков [23–26], природных битумов [27, 28] и асфальтенов [29–32].

Установлено, что основные направления изменения характера дифрактограмм и параметров макроструктуры наноагрегатов асфальтенов нефтей, нефтяных остатков, природных битумов при их термической и термокаталитической конверсии состоят в следующем: 1) возрастает относительная интенсивность полосы 002; 2) степень ароматичности молекул асфальтенов $f_{a.p.}$, выделенных из продуктов конверсии, всегда выше, чем у исходных асфальтенов, и, как правило, увеличивается при

более высоких температурах конверсии; 3) на фоне увеличения степени ароматичности молекул асфальтенов $f_{a.p.}$ диаметр ароматического слоя L_a и среднее число ароматических колец в слое NO_a , как правило, также увеличиваются; 4) толщина ароматической пачки в наноагрегатах асфальтенов L_c и число слоев в пачке M в большинстве случаев уменьшается. Небольшое увеличение этих параметров отмечается при термическом и термокаталитическом крекинге асфальтенов [31] только при $T \leq 380\text{ °C}$; 5) направление изменения параметров d_m и d_γ в различных экспериментах неоднозначны; 6) конверсия в среде, содержащей доноры водорода (тетралин, сверхкритическая вода), способствует снижению размеров наноагрегатов; 7) нерастворимые продукты конверсии (карбено-карбиды, кокс) по сравнению с исходными и остаточными асфальтенами характеризуются более высокими значениями $f_{a.p.}$, L_c и M , но меньшими значениями d_m и d_γ .

На рис. 4 приведены дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для асфальтенов, выделенных из усинской нефти (АУН), и продуктов автоклавного термоллиза смол (КС250, КС450) и асфальтенов (КА650). Параметры макроструктуры исходных асфальтенов и нерастворимых продуктов термоллиза, рассчитанные из данных РФА по формулам (1)–(7), приведены в таблице.

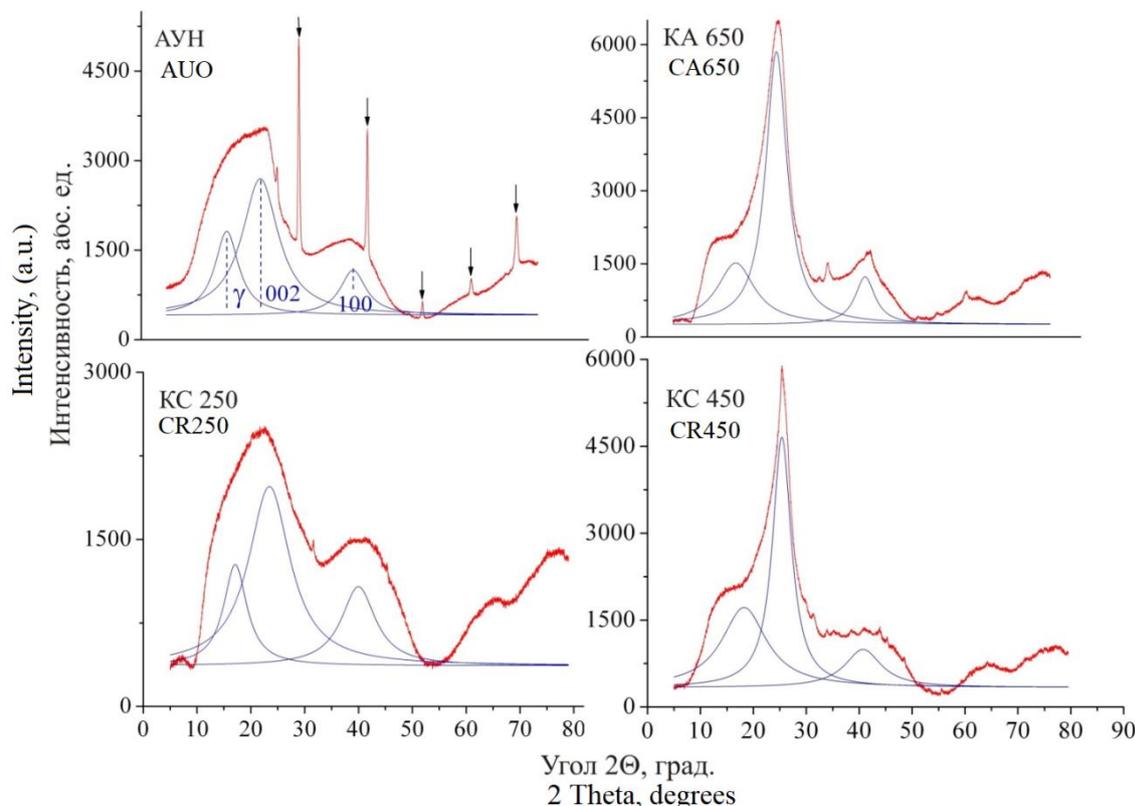


Рис. 4. Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для исходных АУН и продуктов автоклавного термоллиза смол (КС250, КС450) и асфальтенов (КА650). Стрелками обозначены полосы, соответствующие NaCl, галит (PDF Card 01-070-2509)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns and deconvolution curves of the main bands for the initial asphaltenes of Usinsk oil (AUO) and products of autoclave thermolysis of resins (CR250, CR450) and asphaltenes (CA650). Arrows indicate bands corresponding to NaCl, halite (PDF Card 01-070-2509)

Как видно, на дифрактограммах исходных АУН имеется широкая полоса в области $2\Theta=19^\circ$ (γ -полоса), соответствующая наличию в них насыщенных структур, и две полосы в области $2\Theta=25,5$ и $43,9^\circ$ (002 и 100-полоса), характеризующие наличие конденсированных ароматических слоев. Интенсивность γ -полосы меньше, чем интенсивность 002-полосы. Интенсивность 100-полосы еще ниже. Согласно данным РФА, в АУН присутствует NaCl. Что касается вида дифрактограммы ($2\Theta=18, 23,3$ и $42,7^\circ$) и параметров макроструктуры KC250, то они близки к соответствующим характеристикам АУН. Тем не менее по кривым деконволюции отмечается рост по отношению к γ -полосе относительной интенсивности полос 002 и 100, характеризующих наличие конденсированных ароматических слоев. Согласно таблице, это сопровождается небольшим увеличением размеров наноагрегата L_c и числа слоев в нем M . При этом диаметр ароматических слоев L_a и количество ароматических колец в слое NO_a практически не меняются. Другими словами, KC250 характеризуются дифрактограммой и параметрами макроструктуры, лишь незначительно отличающимися от АУН. Что подтверждает вывод [10] о его «асфальтеноподобной» природе.

Таблица. Параметры макроструктуры АУН и нерастворимых продуктов термолитического распада смол и асфальтенов по данным рентгенофазового анализа

Table. Parameters of the macrostructure of AUO and insoluble products of thermolysis of resins and asphaltenes according to X-ray phase analysis

Образец Sample	$d_m, \text{Å}$	$d_\gamma, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$L_a, \text{Å}$	NO_a	$f_{a.p.}$	f_o	φ_a
АУН AUO	3,55	4,64	7,67	3,16	24,33	9,12	0,74	0,12	0,62
KC250 CR250	3,49	4,53	11,11	4,19	25,27	9,47	0,71	0,10	0,61
KC450 CR450	3,52	4,54	26,77	8,61	38,86	14,57	0,69	0,11	0,58
КА650 СА650	3,46	4,58	24,18	7,98	55,86	20,95	0,64	0,10	0,54

У продуктов автоклавного термолитического распада смол и асфальтенов при 450 и 650°C характер дифрактограмм по сравнению с АУН и KC250 резко меняется. Он близок к дифрактограммам полукочка и кокса, представленным в [19, 20, 26, 33–36]. Резко возрастает относительная интенсивность полосы 002. Что касается результатов расчета, то как следует из таблицы, существенно возрастают такие параметры макроструктуры, как толщина пачек L_c и количество слоев в пачке M . В каждом из слоев пачки существенно увеличивается диаметр ароматических слоев L_a и количество ароматических колец в слое NO_a . Из таблицы видно, что межслоевое расстояние в пачках d_m и величина d_γ , характеризующая расстояние между насыщенными фрагментами, для нерастворимых продуктов термо-

литического распада смол и асфальтенов всегда ниже, чем у АУН. Как указывалось выше, все выявленные тенденции полностью соответствуют особенностям дифрактограмм и параметров макроструктуры, характеризующих карбено-карбоиды и кокс. Кроме того, просматривается явная аналогия изменения дифрактограмм и параметров макроструктуры в ряду природных битумов (асфальты, асфальтиты, антраксолиты, кериты), отличающихся глубиной термического преобразования [28]. А также при экспериментальном кратковременном термическом воздействии на перечисленные образцы природных битумов [28]. Как следует из таблицы, заметное различие между АУН, KC250 и коксами наблюдается также по таким параметрам макроструктуры, как степень ароматичности $f_{a.p.}$ и доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках φ_a .

Заключение

С использованием спектроскопии КР и РФА охарактеризованы нерастворимые продукты автоклавного термолитического распада при $250, 450$ и 650°C смол и АУН. Установлено, что продукты, полученные при температурах 450 и 650°C , по своим характеристикам соответствуют продуктам сравнительно высокой степени карбонизации. Их спектры комбинационного рассеяния содержат полосы в области 1350 и 1580 см^{-1} (D - и G -полоса) и их обертоны в области 2700 и 3400 см^{-1} , характерные для углеродных материалов с низкой степенью упорядоченности. По результатам РФА у высокотемпературных продуктов по сравнению с АУН и KC250 существенно возрастают такие параметры макроструктуры, как толщина пачек L_c и количество слоев в пачке M . В каждом из слоев пачки заметно увеличиваются диаметр ароматических слоев L_a и количество ароматических колец в слое NO_a . Как указывалось выше, все выявленные тенденции отражают процессы ароматизации и карбонизации исходных смол и асфальтенов при формировании при их высокотемпературной конверсии карбено-карбоидов и/или кокса. В то же время нерастворимые продукты, полученные из смол при 250°C , проявляют люминесценцию в условиях регистрации КР-спектра, очень близки к исходным асфальтенам по параметрам макроструктуры, рассчитанным из результатов РФА. Это дает основание отнести их к асфальтеноподобным веществам, что подтверждает выводы, сформулированные нами ранее [10] на основе их элементного состава, ИК-спектров, результатов пиролитического анализа в режиме Rock Eval и «on line» флэш-пиролиза. Возможность осуществления химических реакций при сравнительно низких температурах термолитического распада смол и асфальтенов, в том числе, с образованием нерастворимых продуктов, продемонстрирована в работах [37–44].

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З.И. Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса. – Москва: Химия, 1973. – 295 с.
2. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3–12.
3. A review of state-of-the-art research on carbon structure evolution during the coking process: from plastic layer chemistry to 3D carbon structure establishment / Y. Chen, S. Lee, A. Tahmasebi, J. Bai, M. Mahoney, J. Yu // Fuel. – 2020. – V. 271. – 117657.
4. Гринько А.А., Головки А.К. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 3. – С. 327–334.
5. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 249–255.
6. Структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головки // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт – 2012. – № 4. – С. 24–29.
7. Состав ароматических углеводородов продуктов термолитиза смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 2. – С. 205–209.
8. Гринько А.А., Головки А.К. Термолитиз нефтяных асфальтенов и их фракций // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 43–48.
9. Головки А.К., Гринько А.А. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термолитизе // Нефтехимия. – 2018. – Т. 58. – № 4. – С. 391–398.
10. Сравнительная характеристика нерастворимых продуктов автоклавного термолитиза смол и асфальтенов усинской нефти / В.Р. Антипенко, А.А. Гринько, А.К. Головки, В.Н. Меленевский // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 6. – С. 106–117.
11. Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltens by X-ray diffraction // Analytical Chemistry. – 1961. – V. 33. – P. 1587–1594.
12. Dickie J.P., Yen T.F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods // Analytical Chemistry. – 1967. – V. 39. – № 14. – P. 1847–1852.
13. Рентгенодифракционный анализ смолисто-асфальтеновых компонентов западносибирской нефти / В.Ф. Камьянов, Н.В. Бодрая, П.П. Сивирин, Ф.Г. Унгер, Т.А. Филимонова, В.Н. Чернявский // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. – № 1. – С. 3–13.
14. Matsumoto T. Mesophase pitch and its carbon fibers // Pure and Applied Chemistry. – 1985. – V. 57. – № 11. – P. 1553–1562.
15. Rogovoi V.N., Amerik Y.B. Raman scattering study of mesophase pitch // Vibrational spectroscopy. – 1993. – V. 4. – № 2. – P. 167–173.
16. Кушлов А.Х., Арбузова Т.В. Исследование тяжелых фракций нефти методом Фурье-спектроскопии КР ближнего ИК-диапазона // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 3. – С. 214–222.
17. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review / S. Potgieter-Vermaak, N. Maledi, N. Wagner, J.H.P. van Heerden, R. van Grieken, J.H. Potgieter // Journal of Raman Spectroscopy. – 2011. – V. 42. – № 2. – P. 123–129.
18. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии / В.И. Силаев, В.П. Лютоев, В.А. Петровский, А.Ф. Хазов // Минералогический журнал. – 2013. – Т. 35. – № 3. – С. 33–47.
19. Öner F.O., Yürüm A., Yürüm Y. Structural characterization of semicokes produced by the pyrolysis of petroleum pitches // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – V. 111. – P. 15–26.
20. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes / K. Chen, H. Zhang, U-K. Ibrahim, W. Xue, H. Liu, A. Guo // Fuel. – 2019. – V. 246. – P. 60–68.
21. Characterization of asphaltens from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD / F. Trejo, J. Ancheyta, T.J. Morgan, A.A. Herod, R. Kandiyoti // Energy & Fuels. – 2007. – V. 21. – № 4. – P. 2121–2128.
22. Changes of asphaltens structural phase characteristics in the process of conversion of heavy oil in the hydrothermal catalytic system / G.P. Kayukova, A.T. Gubaidullin, S.M. Petrov, G.V. Romanov, N.N. Petrukhina, A.V. Vakhin // Energy & Fuels. – 2016. – V. 30. – № 2. – P. 773–783.
23. Storage stability of the visbreaking product from Venezuela heavy oil / N. Zhang, S. Zhao, X. Sun, Z. Xu, C. Xu // Energy & Fuels. – 2010. – V. 24. – № 7. – P. 3970–3976.
24. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oil: XRD study / F.S. Al Humaidan, A. Hauser, M.S. Rana, H.M.S. Lababidi, M. Behbehani // Fuel. – 2015. – V. 150. – P. 558–564.
25. Characterisation of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering / R. Tanaka, E. Sato, J.E. Hunt, R.E. Winans, S. Sato, T. Takanohashi // Energy & Fuels. – 2004. – V. 18. – № 4. – P. 1118–1125.
26. Pyrolysis of petroleum residues: analysis of semicokes by X-ray diffraction / A.G. Alvarez, M. Martinez-Escandell, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1627–1632.
27. Состав продуктов превращения высокосернистого природного асфальтита в сверхкритической воде / В.Р. Антипенко, И.В. Гончаров, Ю.В. Рокосов, Л.С. Борисова // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. – 2011. – Т. 6. – № 3. – С. 15–34.
28. Мартиросян О.В. Факторы и механизмы структурной эволюции органических минералов и минералоидов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – 241 с.
29. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 7–16.
30. Three-level structure change of asphaltens undergoing conversion in a hydrogen donor solvent / Q. Sheng, G. Wang, N. Jin, M.M. Husein, J. Gao // Fuel. – 2019. – V. 255. – 115736.
31. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene / N.T. Nguyen, K.H. Kang, C.W. Lee, G.T. Kim, S. Park, Y.-K. Park // Fuel. – 2019. – V. 235. – P. 677–686.
32. Structural characteristics of asphaltens derived from condensation of maltenes in supercritical water / D.Q. Zhu, Q.K. Liu, X.C. Tan, J.Y. Yang, P.Q. Yuan, Z.M. Cheng, W.K. Yuan // Energy & Fuels. – 2015. – V. 29. – P. 7807–7815.
33. Kumar S., Srivastava M. Influence of presence/addition of asphaltens on semi-coke textures and mesophase development in petroleum feed stocks // Fuel. – 2016. – V. 173. – P. 69–78.
34. Pyrolysis of asphaltens in atmospheric entrained flow reactor: a study on char characterization / N. Mahapatra, V. Kurian, B. Wang, F. Martens, R. Gupta // Fuel. – 2015. – V. 152. – P. 29–37.
35. Effect of reaction conditions on coke tumbling strength, carbon structure and mineralogy / F. Shen, S. Gupta, Y. Liu, Q. Meng, D. French, V. Sahajwalla // Fuel. – 2013. – V. 111. – P. 223–228.
36. Ахметов М.М. Получение малосернистых коксов из сернистых нефтей. – Уфа: Изд-во ГУП ИХИП РБ, 2010. – 180 с.
37. Liquid-phase behavior during the cracking of asphaltens / S. Rahmani, W. McCaffrey, J.A.W. Elliott, M.R. Gray // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2003. – V. 42. – № 17. – P. 4101–4108.
38. Melting and fluid behavior of asphaltene films at 200–500 °C / M.R. Gray, G. Assenheimer, L. Boddez, W.C. McCaffrey // Energy & Fuels. – 2004. – V. 18. – № 5. – P. 1419–1423.
39. Naghizada N., Prado G.H.C., De Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100–250 °C conversion of asphaltens // Energy & Fuels. – 2017. – V. 31. – № 7. – P. 6800–6811.
40. Payan F., De Klerk A. Hydrogen transfer in asphaltens and bitumen at 250 °C // Energy & Fuels. – 2018. – V. 32. – № 9. – P. 9340–9348.
41. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К. Изменения состава и структуры асфальтенов нефти Усинского месторождения в процессе последовательного ступенчатого термического разложения // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 225–230.
42. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К. Термические превращения асфальтенов тяжелых нефтей при температуре

- 120 °С // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. – 2019. – Т. 12. – № 1. – С. 101–117.
43. Корнеев Д.С., Певнева Г.С. К вопросу о термической стабильности и реакционной способности асфальтенов тяжелых нефтей в условиях воздействия умеренных температур // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28. – № 3 – С. 337–342.
44. 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

Поступила 24.03.2021 г.

Информация об авторах

Антипенко В.Р., доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

Гринько А.А., кандидат химических наук, научный сотрудник отделения геологии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 665.64:665.6-405:(543.4+543.44)

PARAMETERS OF MACROSTRUCTURE OF INSOLUBLE PRODUCTS OBTAINED BY THERMOLYSIS OF RESINS AND ASPHALTENES OF THE USINSKAYA OIL

Vladimir R. Antipenko¹,
avr@ipc.tsc.ru

Andrey A. Grinko²,
grinko@tpu.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskiiy avenue, 634055, Tomsk, Russia.

² National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin avenue, 634050, Tomsk, Russia.

The relevance of the research is caused by the fact that the processing of oil residues, heavy oils and natural bitumens based on thermal destruction of high-molecular components of hydrocarbon feedstock result not only in formation of new distillate fractions but they are always accompanied by the formation of oil-insoluble carbonation products, commonly known as coke. The main sources for coke formation are the resins and asphaltenes of the feedstock. Thermal destruction of resins and asphaltenes is widely used to study their molecular structure. Information on the composition and properties of insoluble products obtained by thermal treatment of resin-asphaltene substances will provide information on the pathways of their formation. The features of the macrostructure of insoluble coke-like products obtained in the course of thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil at various temperatures have not been established.

The main aim of the research is to measure the parameters of the macrostructure of insoluble products obtained at different temperatures of autoclave thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil in an inert atmosphere.

Objects: chloroform-insoluble products of resins and asphaltenes of the heavy, high-sulfur and highly resinous oil from the Usinsk oil field subjected to autoclave thermolysis in an argon atmosphere at 250, 450 and 650 °C.

Methods: Raman spectroscopy, X-ray diffraction.

Results. Using Raman spectroscopy and X-ray diffraction phase analysis, the insoluble products of autoclave thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil have been characterized. It was found out that the products obtained during autoclave thermolysis at temperatures of 450 and 650 °C correspond in their characteristics to products of a relatively high degree of carbonation. Their Raman spectra contain bands in the region of 1350 and 1580 cm⁻¹ (D- and G-bands) and their overtones lying in the region of 2700 and 3400 cm⁻¹ are characteristic of carbon materials with a low degree of order. The parameters of their macrostructure, determined by the method of X-ray phase analysis and the features of the diffraction patterns also correspond to carbene-carbides and coke. At the same time, insoluble products obtained from resins at 250 °C exhibit fluorescence under registration of Raman spectra. Hence they are very close to the initial asphaltenes in terms of the macrostructure parameters calculated from the results of X-ray phase analysis. This gives grounds to classify them as asphaltene-like substances which confirms our conclusions drawn earlier on the basis of data of their elemental composition, IR-spectra, pyrolytic analysis in the Rock Eval mode and «on line» flash pyrolysis.

Key words:

Usinsk oil, resins, asphaltenes, autoclave thermolysis, insoluble products, Raman spectra, XRD analysis.

This work was performed as part of a state task for the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences.

REFERENCES

1. Sunyaev Z.I. *Proizvodstvo, oblagorazhivanie i primeneniye nefyianogo koksa* [Production, refining and application of petroleum coke]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 295 p.
2. Kapustin V.M., Glagoleva V.F. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (review). *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 1–9.
3. Chen Y., Lee S., Tahmasebi A., Bai J., Mahoney M., Yu J. A review of state-of-the-art research on carbon structure evolution during the coking process: from plastic layer chemistry to 3D carbon structure establishment. *Fuel*, 2020, vol. 271, 117657.
4. Grinko A.A., Golovko A.K. Issledovanie stabilnosti nefyanykh asfaltenov metodom termicheskoy destruktsii [Investigation of petroleum asphaltene stability by the thermal destruction method]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2011, vol. 19, no. 3, pp. 327–334.
5. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 4, pp. 221–227.
6. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Strukturnyye fragmenty makromolekul smol i asfaltenov tyazhelykh neftey [Structural fragments of resin and asphaltene macromolecules in heavy oils]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, 2012, no. 4, pp. 24–29.
7. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Sostav aromaticheskikh uglevodorodov produktov termoliza smol i asfaltenov tyazhelogo uglevodorodnogo syr'ya [Composition of aromatic hydrocarbons in the thermolysis products of resins and asphaltenes from heavy hydrocarbon raw materials]. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya*, 2012, vol. 20, no. 2, pp. 205–209.
8. Grinko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 42–47.
9. Golovko A.K., Grinko A.A. Transformations of petroleum resins and their fractions by thermolysis. *Petroleum Chemistry*, 2018, vol. 58, no. 8, pp. 599–606.
10. Antipenko V.R., Grinko A.A., Golovko A.K., Melenevskiy V.N. Comparative characteristics of insoluble products obtained by autoclave thermolysis of resins and asphaltenes from the Usa oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 6, pp. 106–117. In Rus.

11. Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction. *Analytical Chemistry*, 1961, vol. 33, pp. 1587–1594.
12. Dickie J.P., Yen T.F. Macrostructures of the asphaltic fractions by various instrumental methods. *Analytical Chemistry*, 1967, vol. 39, no. 14, pp. 1847–1852.
13. Kamyranov V.F., Bodraya N.V., Sivirilov P.P., Unger F.G., Filimonova T.A., Chernyavsky V.N. Rentgenodifraktsionny analiz smolisto-asfaltenovykh komponentov zapadnosibirskoy nefty [X-ray diffraction analysis of resin-asphaltene components of West Siberian oil]. *Neftekhimiya*, 1989, vol. 29, no. 1, pp. 3–13.
14. Matsumoto T. Mesophase pitch and its carbon fibers. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, vol. 57, no. 11, pp. 1553–1562.
15. Rogovoi V.N., Amerik Y.B. Raman scattering study of mesophase pitch. *Vibrational spectroscopy*, 1993, vol. 4, no. 2, pp. 167–173.
16. Kuptsov A.Kh., Arbuzova T.V. A study of heavy oil fractions by Fourier-transform near-infrared Raman spectroscopy. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, no. 3, pp. 203–211.
17. Potgieter-Vermaak S., Maledi N., Wagner N., Van Heerden J.H.P., Van Grieken R., Potgieter J.H. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2011, vol. 42, no. 2, pp. 123–129.
18. Silaev V.I., Lutov V.P., Petrovsky V.A., Khazov A.F. Experience of research of natural carbonaceous substances and some their synthetic analogs by Raman spectroscopy. *Mineralogical journal (Ukraine)*, 2013, vol. 35, no. 3, pp. 33–47. In Rus.
19. Öner F.O., Yürüm A., Yürüm Y. Structural characterization of semicokes produced from the pyrolysis of petroleum pitches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, vol. 111, pp. 15–26.
20. Chen K., Zhang H., Ibrahim U-K., Xue W., Liu H., Guo A. The quantitative assessment of coke morphology based on the Raman spectroscopic characterization of serial petroleum cokes. *Fuel*, 2019, vol. 246, pp. 60–68.
21. Trejo F., Ancheyta J., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R. Characterization of asphaltene from hydrotreated products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. *Energy & Fuels*, 2007, vol. 21, no. 4, pp. 2121–2128.
22. Kayukova G.P., Gubaidullin A.T., Petrov S.M., Romanov G.V., Petrukhina N.N., Vakhin A.V. Changes of Asphaltene Structural Phase Characteristics in the Process of Conversion of Heavy Oil in the Hydrothermal Catalytic System. *Energy & Fuels*, 2016, vol. 30, no. 2, pp. 773–783.
23. Zhang N., Zhao S., Sun X., Xu Z. Xu C. Storage stability of the visbreaking product from Venezuela heavy oil. *Energy & Fuels*, 2010, vol. 24, no. 7, pp. 3970–3976.
24. Al Humaidan F.S., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M. Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oil: XRD study. *Fuel*, 2015, vol. 150, pp. 558–564.
25. Tanaka R., Sato E., Hunt J.E., Winans R.E., Sato S., Takanohashi T. Characterisation of asphaltene aggregates using X-ray diffraction and small-angle X-ray scattering. *Energy & Fuels*, 2004, vol. 18, no. 4, pp. 1118–1125.
26. Alvarez A.G., Martinez-Escandell M., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. Pyrolysis of petroleum residues: analysis of semicokes by X-ray diffraction. *Carbon*, 1999, vol. 37, pp. 1627–1632.
27. Antipenko V.R., Goncharov I.V., Rokosov Yu.V., Borisova L.S. Products of conversion of sulfur-rich native asphaltite in supercritical water. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2011, vol. 5, no. 8, pp. 1195–1208.
28. Martirosyan O.V. *Faktory i mekhanizmy strukturnoy evolyutsii organicheskikh mineralov i mineraloidov* [Factors and mechanisms of the structural evolution of organic minerals and mineraloids]. Ekaterinburg, UrO RAN Publ., 2012. 241 p.
29. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. Hydrothermal transformations of asphaltene. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 1, pp. 5–14.
30. Sheng Q., Wang G., Jin N., Husein M.M., Gao J. Three-level structure change of asphaltene undergoing conversion in a hydrogen donor solvent. *Fuel*, 2019, vol. 255, pp. 115736.
31. Nguyen N.T., Kang K.H., Lee C.W., Kim G.T., Park S., Park Y.-K. Structure comparison of asphaltene aggregates from hydrothermal and catalytic hydrothermal cracking of C5-isolated asphaltene. *Fuel*, 2019, vol. 235, pp. 677–686.
32. Zhu D.Q., Liu Q.K., Tan X.C., Yang J.Y., Yuan P.Q., Cheng Z.M., Yuan W.K. Structural characteristics of asphaltene derived from condensation of maltene in supercritical water. *Energy & Fuels*, 2015, vol. 29, pp. 7807–7815.
33. Kumar S., Srivastava M. Influence of presence/addition of asphaltene on semi-coke textures and mesophase development in petroleum feed stocks. *Fuel*, 2016, vol. 173, pp. 69–78.
34. Mahapatra N., Kurian V., Wang B., Martens F., Gupta R. Pyrolysis of asphaltene in atmospheric entrained flow reactor: a study on char characterization. *Fuel*, 2015, vol. 152, pp. 29–37.
35. Shen F., Gupta S., Liu Y., Meng Q., French D., Sahajwalla V. Effect of reaction conditions on coke tumbling strength, carbon structure and mineralogy. *Fuel*, 2013, vol. 111, pp. 223–228.
36. Akhmetov M.M. *Polucheniye maloseristykh koksov iz sernistykh nefey* [Production of low-sulfur cokes from sulfur oils]. Ufa, GUP INKHP RB Publ., 2010. 180 p.
37. Rahmani S., McCaffrey W., Elliott J.A.W., Gray M.R. Liquid-Phase Behavior during the Cracking of Asphaltene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, no. 17, pp. 4101–4108.
38. Gray M.R., Assenheimer G., Boddez L., McCaffrey W.C. Melting and fluid behavior of asphaltene films at 200–500 °C. *Energy & Fuels*, 2004, vol. 18, no. 5, pp. 1419–1423.
39. Naghizada N., Prado G.H.C., De Klerk A. Uncatalyzed hydrogen transfer during 100–250 °C conversion of asphaltene. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, no. 7, pp. 6800–6811.
40. Payan F., De Klerk A. Hydrogen transfer in asphaltene and bitumen at 250 °C. *Energy & Fuels*, 2018, vol. 32, no. 9, pp. 9340–9348.
41. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Composition and structure changes of asphaltene of oil from the Usinsk field during sequential stepwise thermal decomposition. *Chemistry for Sustainable development*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 225–230. In Rus.
42. Korneev D.S., Pevneva G.S., Golovko A.K. Thermal transformations of asphaltene at a temperature of 120 °C. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2019, vol. 12, no. 1, pp. 101–117. In Rus.
43. Korneev D.S., Pevneva G.S. In reference to thermal stability and reactivity of heavy oil asphaltene. *Chemistry for Sustainable development*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 326–331.
44. Korneev D.S., Pevneva G.S. Composition of the products of low-temperature destruction of asphaltene of heavy oil and oil residues. *Chemistry for Sustainable development*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 242–247.

Received: 24 March 2021.

Information about the authors

Vladimir R. Antipenko, Dr. Sc., professor, leading researcher, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Andrey A. Grinko, Cand. Sci., researcher, National Research Tomsk Polytechnic University.