

УДК 665.637.5:665.6.033.28+661.715
DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5012
Шифр специальности ВАК: 1.4.12
Научная статья

Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 2)

Т.В. Чешкова^{1✉}, Т.А. Сагаченко¹, Е.Ю. Коваленко¹,
А.С. Вишневич², Е.Б. Голушкова³, Р.С. Мин¹

¹ Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск

² Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, г. Москва

³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

✉ chtv12@mail.ru

Аннотация. *Актуальность* исследования обусловлена тем, что для повышения эффективности процессов термической и термокаталитической переработки мазута, направленных на увеличение выхода целевых продуктов, большое значение имеют данные о характере термических превращений его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов. *Цель:* изучить структурную организацию смолисто-асфальтеновых веществ и молекулярный состав масляных компонентов, выделенных из мазута нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термической деструкции. *Методы:* просвечивающая электронная микроскопия, рентгенодифракционный фазовый анализ, ИК-спектроскопия, ¹H ЯМР-спектроскопия, структурно-групповой анализ, хроматомасс-спектрометрия. *Результаты.* Проведено сравнительное исследование состава и структуры макромолекул смол и асфальтенов и молекулярного состава масел мазута, полученного в процессе атмосферной перегонки нефти Крапивинского месторождения, и жидких продуктов его термического и инициированного крекинга. Показано, что асфальтены исходного мазута и продуктов его крекинга имеют преимущественно аморфную структуру. Присутствие упорядоченных стеклинговых образований (кристаллитов) в меньшей степени характерно для асфальтенов, выделенных из жидких продуктов инициированного крекинга, что обусловлено наличием в их макромолекулах развитого алкильного обрамления. В процессах крекинга усредненная молекула асфальтенов становится мельче за счет меньшего числа ароматических и нафтеновых колец в полициклической системе, а усредненные молекулы смол – напротив, крупнее, главным образом за счет роста числа ароматических циклов и парафиновых атомов углерода в алкильных фрагментах. Парафиновые атомы углерода в структуре асфальтенов термокрекинга входят в состав только метильных групп, а в структуре асфальтенов инициированного крекинга – преимущественно в состав длинных алкильных цепей линейного или слаборазветвленного строения. В усредненных молекулах исследуемых образцов смол парафиновые атомы углерода формируют как короткие, так и относительно длинные алкильные заместители, доля которых в структуре усредненных молекул смол продуктов крекинга гораздо выше, чем в структуре усредненной молекулы смол исходного мазута. Отличительной особенностью масел преобразованного мазута является более широкий набор идентифицированных соединений. В их составе дополнительно установлены алканы разветвленного строения: *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилдиметилбензолы, фенилпроизводные бензола и нафталина, флуорены, тетра-, пента- и гексациклические ароматические углеводороды, бензо- и дибензотиофены, нафто- и нафтобензотиофены. Вероятным источником этих соединений могут быть продукты деструкции смолисто-асфальтеновых веществ исходного мазута и его масляные компоненты.

Ключевые слова: мазут, термическая деструкция, асфальтены, смолы, масла, состав, структура

Благодарности: Исследование выполнено в рамках государственного задания (Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования Томского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (приборы: Bruker D8 Discover; ЯМР-Фурье Bruker AVANCE AV 400 и Thermo Scientific DFS) и «Нанотех» ИФПМ СО РАН (прибор Karl Zeiss LEO EVO 50).

Авторы благодарят кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук Михаила Александровича Копытова за проведение эксперимента по термолизу, кандидата химических наук, старшего научного сотрудника лаборатории природных превращений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук Петра Борисовича Кадычагова за регистрацию хроматомасс-спектров, а также сотрудников лаборатории физико-химических методов исследования Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук: кандидата химических наук, ведущего инженера Владимира Даниловича Огородникова за регистрацию ¹H ЯМР спектров, ведущего инженера Наталью Викторовну Рябову за регистрацию ИК спектров,

ведущего инженера Сергея Александровича Перевезенцева за регистрацию дифрактограмм, ведущего инженера Галину Александровну Томсон за определение элементного состава образцов.

Для цитирования: Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 2) / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Е.Ю. Коваленко, А.С. Вишневич, Е.Б. Голушкова, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2025. – Т. 336. – № 6. – С. 158–173. DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5012

UDC 665.637.5:665.6.033.28+661.715
DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5012
Scientific paper

Characteristics of fuel oil obtained from oil of the Krapivinskoe oilfield (report 2)

T.V. Cheshkova¹✉, T.A. Sagachenko¹, E.Yu. Kovalenko¹,
A.S. Vishnevich², E.B. Golushkova³, R.S. Min¹

¹ Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Tomsk, Russian Federation

² Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), Moscow, Russian Federation

³ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

✉ chtv12@mail.ru

Abstract. Relevance. The need to obtain new data on the pattern of thermal transformations of resin, asphaltene and oil components of the fuel oil subjected to thermal or thermocatalytical treatment. These data will help to improve the efficiency of thermal and thermocatalytic treatment of fuel oil for increasing the yield of desired products. **Aim.** To study the structural organization of resin-asphaltene substances and the molecular composition of oil components isolated from the residue of crude oil produced at the Krapivinskoe field and the products of its thermal destruction. **Methods.** Transmission electron microscopy, X-ray phase analysis, IR spectroscopy, ¹H NMR spectroscopy, structural group analysis and gas chromatography-mass spectrometry. **Results.** The authors have carried out the comparative study of the composition and structure of resin and asphaltene macromolecules and the molecular composition of residue obtained in the course of atmospheric distillation of Krapivinskoe oil and liquid products of its thermal and initiated cracking. It was found out that asphaltenes of the initial fuel oil and its cracking products have a predominantly amorphous structure. The presence of stacking ordered crystallites is less characteristic of asphaltenes isolated from liquid products of initiated cracking, which is due to the presence of a developed alkyl chain configuration in their macromolecules. In cracking processes, the mean asphaltene molecule becomes smaller due to a lower number of aromatic and naphthenic rings in the polycyclic system. On the contrary, the mean resin molecules become larger, mainly due to an increase in the number of aromatic cycles and paraffin carbon atoms in alkyl fragments. Paraffin carbon atoms in the structure of thermocracked asphaltenes are included into the methyl groups only, while in the structure of asphaltenes subjected to the initiated cracking they are mainly included into the long linear or weakly branched alkyl chains. In the mean molecules of the resin samples under study, paraffin carbon atoms form both short and relatively long alkyl substituents. Their fraction in the structure of mean resin molecules of cracking products is much higher than that in the structure of the mean resin molecule of the initial fuel oil. A distinctive feature of the oil components of the converted fuel oil is a wider range of identified compounds. They also include branched alkanes, *n*-alkylcyclopentanes, *n*-alkyldimethylbenzenes, phenyl derivatives of benzene and naphthalene, fluorenes, tetra-, penta- and hexacyclic aromatic hydrocarbons, benzo- and dibenzothiophenes, naphtho- and naphthobenzothiophenes. The products of destruction of resin-asphaltene substances of the initial fuel oil and its oil components are considered as a likely source of these compounds.

Keywords: fuel oil (masut), thermal destruction, asphaltenes, resins, oil components, composition, structure

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number of RTD Project 121031200185-6).

The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the TSC SB RAS (instruments: Bruker D8 Discover; Bruker AVANCE AV400 Fourier NMR Spectrometer and Thermo Scientific DFS) and the equipment of the “Nanotekh” Center for Collective Use of the Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS (Karl Zeiss LEO EVO 50 instrument).

The authors express their gratitude to Mikhail A. Kopytov, Cand. Sc., Senior Researcher of the Laboratory of Hydrocarbons and High-Molecular Compounds of Oil of Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, for experiment on thermolysis. The authors are grateful to Petr B. Kadychagov, Cand. Sc., Senior Researcher of the La-

boratory of Natural Oil Transformations of Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, for recording of GC/MS spectra. The authors thank scientists of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences: Vladimir D. Ogorodnikov, Cand. Sc., Leading Engineer, for recording ^1H NMR spectra, Natalya V. Ryabova, Leading Engineer, for recording IR spectra, Sergey A. Perevezentsev, Leading Engineer, for recording X-ray diffraction patterns, Galina A. Tomson, Leading Engineer, for determining the elemental composition of the samples.

For citation: Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Kovalenko E.Yu., Vishnevich A.S., Golushkova E.B., Min R.S. Characteristics of fuel oil obtained from oil of the Krapivinskoe oilfield (report 2). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2025, vol. 336, no. 6, pp. 158–173. DOI: 10.18799/24131830/2025/6/5012

Введение

Основу технологических схем переработки нефтяных остатков составляют процессы термического и термокаталитического крекинга [1]. Высокое содержание в исходном сырье смолисто-асфальтовых веществ (САВ), гетероатомов и микроэлементов отрицательно влияет на выход светлых дистиллятов и их товарные качества. Для повышения эффективности базовых процессов и разработки перспективных технологий рационального использования остаточных фракций, основанных, в частности, на крекинге в присутствии иницирующих добавок [1–7], большое значение имеет получение данных о характере термических превращений смолисто-асфальтовых и масляных компонентов перерабатываемого сырья. Основу исследований в этой области составляют работы, направленные на сравнительную характеристику компонентов исходного сырья и продуктов его превращений в термических процессах.

Настоящая работа является продолжением исследований по характеристике мазута из нефти Крапивинского месторождения, которое является одним из наиболее крупных на территории Томской области (балансовые запасы 36,5 млн т [8]) и в настоящее время активно разрабатывается. В [9] приведены данные о макро- и микроструктуре асфальтенов мазута из крапивинской нефти, структурно-групповом составе асфальтенов и смол и молекулярном составе его масляных компонентов. В предлагаемой работе внимание уделено изучению влияния термического и инициированного крекинга на структурную организацию САВ мазута, а также групповой и молекулярный состав его масляных компонентов.

Объекты и методика исследования

Объекты исследования – асфальтены (А), смолы (См) и масла (М), выделенные из мазута, полученного из нефти Крапивинского месторождения, и продуктов его термического (Ат, Смт и Мт) и инициированного (Ат*, Смт* и Мт*) крекинга в условиях лабораторного термолиза.

Характеристика образца мазута, подвергнутого термическим превращениям, и его смолисто-

асфальтовых и масляных компонентов приведена в работе [9].

В качестве крекинг-добавки использовали магнитные микросферы энергетических зол с высоким содержанием оксидов железа (ферросферы). По данным [2, 10] железооксидные фазы ферросфер представлены в основном ферритовой шпинелью и гематитом, которые способны инициировать деструкцию высокомолекулярных гетероатомных компонентов остаточных фракций, следствием чего является увеличение выхода светлых дистиллятов. Ферросферы были выделены в лабораторных условиях из магнитного концентрата, полученного при сухой магнитной сепарации летучей золы от пылевидного сжигания бурого угля на Березовской ГРЭС-1 (Березовский разрез Канско-Ачинского бассейна, Красноярский край) [10]. Схема подготовки ферросфер включает стадии получения узких фракций заданного размера, их обогащения и очистки от немагнитных примесей с помощью сухой магнитной сепарации и конечного отсева. В работе использовали фракцию ферросфер (–0,4...+0,2 мм), предварительно прокаленных на воздухе при 800 °С в течение 2 ч. Характеристика фракции представлена в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав фракции микросфер [10]

Table 1. Chemical composition of microsphere fraction [10]

Химический состав, мас. %/Chemical composition, wt %								
Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
86,04	9,37	3,20	1,64	0,64	0,19	0,07	0,15	0,12

Крекинг мазута проводили в среде азота в автоклаве объемом 10 см³, оснащенном карманом для термопары, краном высокого давления и манометром. В реактор загружали 6,5 г мазута и 10,0 % от массы загружаемого мазута инициирующей добавки. Эксперимент проводили при температуре 450 °С и перемешивании (2000 об/мин) в течение 1 ч. Условия проведения эксперимента выбраны исходя из результатов работ [2, 5, 10, 11].

Исследуемые компоненты (асфальтены, смолы и масла) выделяли из исходного мазута и жидких про-

дуктов его термокрекинга и термокрекинга в присутствии ферросфер по стандартной методике [9].

Структуру макромолекул асфальтенов (А, Ат, Ат*) изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с высоким разрешением, рентгенодифракционного фазового (РФА) и структурно-группового (СГА) анализов. Для анализа смол (См, Сmt, Сmt*) использовали СГА, для анализа масляных компонентов (М, Мт, Мт*) – методы газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ–МС) и ИК-Фурье спектроскопии. Методики и условия проведения анализов подробно описаны в [9].

Результаты исследования и их обсуждение

Как видно из данных табл. 2, процессы термического преобразования мазута сопровождаются образованием газообразных, жидких и твердых – коксоподобных, продуктов («кокс»). Введение в систему ферросфер приводит к замедлению образования газов и твердых продуктов.

От условий проведения крекинга зависит и состав жидких продуктов. Так, основную массу в жидких продуктах термического и инициированного крекинга так же, как и в исходном мазуте, составляют масла, содержание которых в жидких продуктах ниже, чем в исходном образце. Отличительной особенностью жидких продуктов термокрекинга является более высокое содержание асфальтенов, а жидких продуктов инициированного крекинга – более высокое содержание смол. Наблюдаемое снижение содержания масляных компонентов в жидких продуктах термического крекинга мазута, по-видимому, связано с тем, что макромолекулы его САВ претерпевают глубокую деструкцию и, как следствие, становятся источником образования не только дистиллятных фракций («вторичных масел»), но и компонентов газов. Заметное увеличение содержания асфальтенов и образование коксоподобных продуктов, вероятнее всего, обусловлено протеканием как деструктив-

ных процессов (крекинг алкильных заместителей, разрыв циклогексановых колец и ковалентных связей -C-S- и -C-O-), так и процессов конденсации [12, 13]. Изменение компонентного состава жидких продуктов инициированного крекинга мазута может быть связано с частичной адсорбцией на ферросферах асфальтенов, в результате чего замедляется их дальнейшее превращение с образованием «вторичных масел», газообразных продуктов и «кокса». О способности асфальтенов сорбироваться на оксидах переходных металлов, в том числе на оксидах железа, показано в работах [14–17].

Повышенное содержание смол в жидких продуктах термолиза мазута в присутствии ферросфер может быть обусловлено как деструкцией асфальтенов, так и участием в их образовании компонентов масел [2].

Характеристика высокомолекулярных компонентов, выделенных из исходного мазута и продуктов его конверсии

С помощью электронной микроскопии изучено влияние термического и инициированного крекинга на морфологию А. С использованием ПЭМ показано, что макромолекулярные образования А и Ат* состоят в основном из частиц (наноагрегатов) неправильной формы: в случае А в виде глобул (рис. 1, а), а в случае Ат* – в виде хлопьев (рис. 1, д). Для А размер частиц может достигать 0,045 мкм, а для Ат* характерны более крупные частицы, достигающие в диаметре до 0,070 мкм. Для макромолекул Ат наблюдается иной тип структурной организации (рис. 1, в): на их микрофотографиях не проявляются явно выраженные глобулы или хлопья, что не позволило рассчитать размер их частиц.

Микрофотографии ПЭМ, полученные при большем разрешении, свидетельствуют о том, что во всех исследуемых образцах, наряду с аморфной структурой, наблюдаются и упорядоченные стекинг-образованные (кристаллиты).

Таблица 2. Компонентный состав мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и инициированного крекинга

Table 2. Component composition of fuel oil from Krapivinskoe oil field and products of its thermal and initiated cracking

Образец Sample	Содержание, мас. %/Content, wt %					
	Газ Gas	Жидкие продукты Liquid products	Твердые продукты Solid products	Жидкие продукты/Liquid products		
				масла oil components	смолы resins	асфальтены asphaltenes
Мазут/fuel oil (masut)	–	–	–	85,40	9,37	5,23
Продукты термокрекинга мазута Products of fuel oil thermal cracking	31,96	51,63	16,41	80,71	7,96	11,33
Продукты крекинга мазута с ферросферами Products of fuel oil cracking with ferro- spheres	24,10	60,49	15,41	79,07	13,38	7,55

Для А и Ат расположение упорядоченных слоев в пачке проявляет ярко выраженную тенденцию к графитизации (рис. 1, б, г). В случае А упорядоченные стекинг-образования наиболее заметны по краям наноагрегатов, а для Ат мы наблюдаем наличие кристаллитов по всей области снимка, что говорит о дальнем порядке укладки нафтоароматической системы в их макромолекулах [18]. Для Ат* характерен другой тип укладки (рис. 1, е). На

снимках этого образца видны локальные области укладки кольцевых систем двумя или тремя слоями вместе, имеющих закругленную форму, которые сильно отличаются от графитовой или турбостратной углеродной структуры [18]. Расположение кольцевых систем напоминает направление силовых линий магнитного поля, что, вероятно, связано с влиянием ферросфер на парамагнитные свойства асфальтенов.

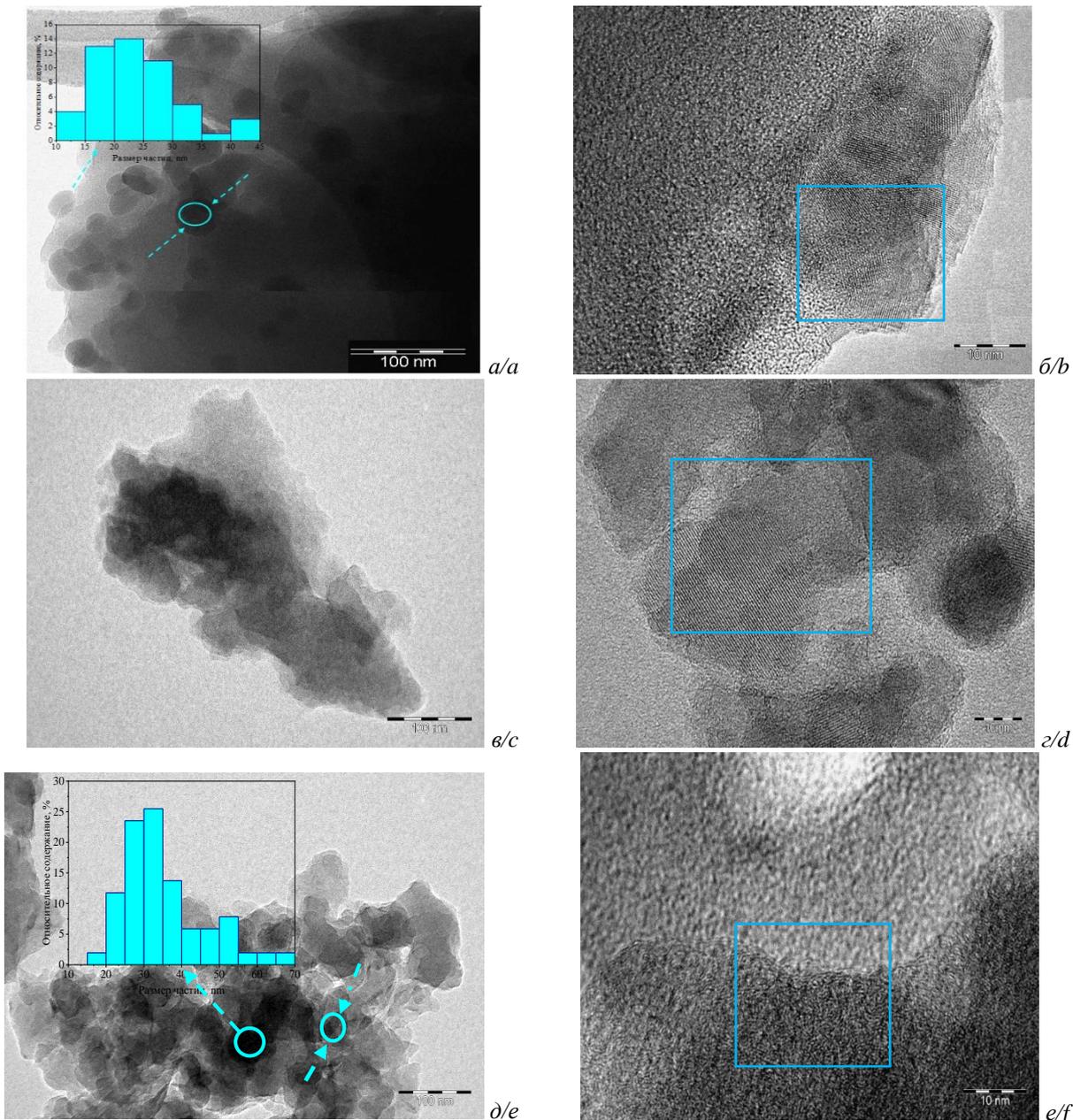


Рис. 1. ПЭМ изображения поверхности частиц асфальтенов при разном разрешении: а, б) асфальтены мазута из крапивинской нефти; в, г) асфальтены жидких продуктов термического крекинга мазута; д, е) асфальтены жидких продуктов термического крекинга мазута с ферросферами

Fig. 1. Transmission electron microscopy images of asphaltene particle surfaces at different resolutions: а, б) asphaltenes of fuel oil from Krapivinskoe oil; в, г) asphaltenes of liquid products of fuel oil thermal cracking; д, е) asphaltenes of liquid products of fuel oil thermal cracking with ferrospheres

Таблица 3. Параметры макроструктуры асфальтенов мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и иницированного крекинга по данным рентгенофазового анализа

Table 3. Parameters of the macrostructure of asphaltenes in fuel oil of Krapivinskoe oil and products of its thermal and initiated cracking according to X-ray phase analysis

Образец Sample	Структурные параметры/Structural parameters					
	d_m , Å	d_r , Å	L_c , Å	M	L_a , Å	N_a
A/A	3,61	5,94	14,37	4,98	12,64	4,74
At/At	3,53	5,83	15,59	5,42	13,04	4,89
At*/At*	3,60	5,26	22,42	7,23	15,60	5,85

d_m – расстояние между соседними ароматическими слоями в пачке; d_r – расстояние между насыщенными структурными фрагментами (близлежащими алкильными цепями или нафтеновыми кольцами) в пачках; L_a – средний диаметр ароматического слоя; L_c – средняя высота пачки ароматических слоев; M – число ароматических слоев в пачке; N_a – среднее число ароматических колец в слое.

d_m – distance between neighbouring aromatic sheets per stack; d_r – distance between saturated structural fragments (nearby alkyl chains or naphthene rings) in stacks; L_a – average diameter of an aromatic sheet; L_c – average height of a stack of aromatic sheets; M – number of aromatic sheets per stack; N_a – average number of aromatic rings in a sheet.

Введение в систему ферросфер влияет на макроструктурную организацию А как воздействие внешнего магнитного поля [19]. Не стоит исключать, что такой тип укладки характерен и для асфальтеновых компонентов, имеющих в своей структуре длинные алкильные заместители, которые способны образовывать сферы и препятствовать более плотной укладке асфальтеновых слоев [18, 20].

Исследование методом РФА позволило получить информацию о влиянии условий крекинга на размеры кристаллоподобных пачечных образований в макромолекулярной структуре А [21–24]. Как было показано ранее [9], в основе ядра А лежит пачка, состоящая из пяти ароматических слоев ($M=4,98$) со средним диаметром (L_a) 12,64 Å, имеющая толщину (L_c) 14,37 Å. Один слой вмещает от четырех до пяти ароматических колец ($N_a=4,74$). Насыщенные фрагменты, окаймляющие полиароматические ядра, расположены друг от друга на большем расстоянии ($d_r=5,94$ Å), чем ароматические слои ($d_m=3,61$ Å).

В результате термического крекинга и крекинга в присутствии ферросфер квазикристаллические образования At и At* становятся крупнее за счет роста числа ароматических слоев (M) и числа ароматических колец в слое (N_a), что приводит к увеличению среднего диаметра (L_a) и толщины пачки (L_c) (табл. 3).

При этом расстояние между ароматическими слоями (d_m) практически не меняется, а расстояние между алифатическими и нафтеновыми фрагментами, окаймляющими полиароматические ядра в кристаллитах (d_r), уменьшается. Изменения параметров для кристаллитов At могут быть обусловлены протеканием реакций крекинга боковых алкильных цепей и ароматизации нафтеновых циклов и конденсации ароматических колец [25]. Наиболее заметные изменения этих параметров для At* связаны с тем, что в присутствии ферросфер более ак-

тивно протекают реакции разрушения насыщенных фрагментов, циклизации алкильных цепей, дегидрирования и ароматизации нафтеновых циклов и конденсации ароматических колец.

Результаты СГА позволили оценить изменения состава САВ мазута в процессе его термического и иницированного крекинга. Как видно из данных табл. 4, образующие наноагрегаты молекулы исследуемых асфальтенов различаются по средним структурно-групповым характеристикам. Так, At и At* отличаются от А меньшими молекулярными массами, меньшими общими размерами усредненной молекулы (С) за счет пониженного вклада в ее структуру атомов углерода в ароматических (C_a) и нафтеновых (C_n) фрагментах. Существенным отличием усредненной молекулы At* является высокое содержание атомов углерода в алкильных заместителях (C_n). Их количество почти в три раза больше, чем количество таких атомов в структуре усредненной молекулы А. Меняется и кольцевой состав усредненной молекулы. В усредненных молекулах At и At* общее количество колец (K_o) существенно меньше, чем в усредненной молекуле А. Снижение общей цикличности усредненных молекул At и At* происходит за счет уменьшения числа как ароматических (K_a), так и нафтеновых циклов (K_n). Процесс термического крекинга не приводит к заметному изменению структуры полициклического ядра усредненной молекулы. В составе нафтоароматической системы усредненной молекулы At по-прежнему преобладают нафтеновые циклы (59,4 и 58,8 % отн. для At и А соответственно). Процесс иницированного крекинга, напротив, приводит к доминированию ароматических колец (66,9 % отн.) в составе нафтоароматической системы усредненной молекулы At*. Число атомов углерода в альфа- и гамма-положениях (C_a и C_γ) относительно нафтоароматического ядра в усредненных молекулах At и At* меньше, чем в усредненной молекуле А.

Таблица 4. Значения средних структурных параметров асфальтенов и смол мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и инициированного крекинга

Table 4. Values of average structural parameters of asphaltenes and resins of fuel oil of Krapivinskoe oil and products of its thermal and initiated cracking

Параметр/Index	Образец/Sample					
	A	At	At*	См	СмТ	СмТ*
	A	At	At*	R	Rt	Rt*
Средняя молекулярная масса Average molecular mass	1408	555	1021	400	459	744
Число атомов углерода разного типа в усредненной молекуле Number of different carbon atoms in an average molecule						
C	97,73	37,68	68,86	26,47	29,54	50,09
C _α /C _α	42,66	20,92	38,94	6,32	14,02	22,50
C _н /C _н	50,51	15,95	18,81	15,94	5,83	7,34
C _п /C _п	4,56	0,81	11,11	4,21	9,69	20,25
C _α	14,80	6,42	11,67	3,58	5,74	7,74
C _γ	4,56	0,81	2,29	2,63	1,90	2,69
Число колец в усредненной молекуле/Ring number in an average molecule						
K _о /R _о	25,32	12,11	14,08	5,20	4,81	7,15
K _а /R _а	10,42	4,92	9,43	1,39	3,34	5,29
K _н /R _н	14,90	7,19	4,66	3,80	1,47	1,86

*C, C_α, C_н, C_п – число общее ароматических, нафтеновых и алкильных углеродных атомов в усредненной молекуле; C_α и C_γ – число атомов углерода, находящихся в α-положении к ароматическим ядрам, и число CH₃ групп в усредненной молекуле, удаленных от ароматического ядра; K_о, K_а, K_н – число общее ароматических, нафтеновых колец в усредненной молекуле.

*C, C_α, C_н, C_п – total number and the numbers of aromatic, naphthenic and alkyl carbon atoms in a mean molecule; C_α and C_γ – number of carbon atoms located in the α-position to the aromatic rings and the number of CH₃ groups in the mean molecule, which are distant from the aromatic core; R_о, R_а, R_н – total number and the numbers of aromatic and naphthenic rings in the mean molecule.

Наибольшее снижение этих параметров наблюдается для усредненной молекулы At. При этом в алкильном замещении усредненных молекул A и At присутствуют только метильные заместители (C_п=C_γ), а в усредненной молекуле At* на них приходится лишь 20,6 % (C_γ/C_п · 100).

Следовательно, в алкильном замещении усредненной молекулы At* имеются длинные, преимущественно линейные или слаборазветвленные алкильные цепи. Выявленные различия в распределении парафиновых атомов углерода в структуре усредненных молекул асфальтенов крекинга, вероятнее всего, связаны с тем, что при термокрекинге более активно, чем при инициированном крекинге, протекают реакции крекинга нафтеновых циклов и последующей деструкции образующихся алкильных цепей.

Изменения физико-химических характеристик и структурно-групповых параметров смол в процессе термического крекинга и крекинга в присутствии ферросфер мазута отличаются от изменения таковых для асфальтенов (табл. 4). Для СмТ и СмТ* наблюдается увеличение средней молекулярной массы и общих размеров усредненных молекул (С). Более крупные габариты их усредненных молекул обусловлены главным образом ростом числа ароматических (С_а) и парафиновых (С_п) атомов углерода. Наиболее существенное увеличение этих параметров наблюдается для смолистых компонен-

тов, полученных в результате инициированного крекинга. Изменяется и кольцевой состав усредненной молекулы См. Термокрекинг приводит к снижению общей цикличности (K_о) усредненной молекулы СмТ, а инициированный крекинг, напротив, – к росту общей цикличности (K_о) усредненной молекулы СмТ*. При этом меняется и структура полициклического ядра усредненных молекул смолистых компонентов. В процессе крекинга в обоих случаях доминирующими становятся ароматические кольца (69,4 и 74,0 % отн. для СмТ и СмТ* соответственно), тогда как в структуре усредненной молекулы См преобладают насыщенные циклы (74,6 % отн.). Парафиновые атомы углерода в усредненных молекулах исследуемых образцов смол формируют как короткие, так и относительно длинные алкильные заместители линейного или слаборазветвленного строения (C_п>C_γ). При этом доля последних в СмТ и СмТ* (100–(C_γ/C_п · 100)=80,4 и 86,7 % соответственно) гораздо выше, чем в См (37,7 %).

Характеристика низкомолекулярных компонентов, выделенных из исходного мазута и продуктов его конверсии

В табл. 5 приведена характеристика масел, выделенных из исходного мазута и жидких продуктов его термического крекинга и крекинга в присутствии ферросфер. Из представленных данных сле-

дует, что исследуемые образцы масел различаются по содержанию гетероатомов. Изменения гетероатомного состава наиболее ярко проявляются при термокрекинге в присутствии ферросфер. Более низкое содержание серы и кислорода в Мт* по сравнению с их содержанием в М и Мт может быть связано с разрывом -C-S- и -C-O- связей в алифатических структурных фрагментах молекул смол и асфальтенов исходного мазута и с разрывом этих связей в мостиках, связывающих структурные блоки в молекулах смол и асфальтенов и структурные фрагменты в составе сложных высокомолекулярных образований масел [8, 26]. Рост общего числа атомов азота свидетельствует о том, что в составе масел исходного мазута присутствуют компоненты, содержащие в структуре термически устойчивые ароматические азотсодержащие гетероциклы.

Таблица 5. Характеристика масел мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и иницированного крекинга

Table 5. Characteristics of oil components of fuel oil of Krapivinskoe oil and products of its thermal and initiated cracking

Образец Sample	Содержание, % мас./Content, wt %					H/C _{ар}
	C	H	N	S	O	
М/О	84,35	11,34	0,26	1,77	2,28	1,59
Мт/От	85,24	10,91	0,27	1,75	1,83	1,54
Мт*/От*	86,35	11,54	0,37	1,08	0,66	1,60

Данные элементного состава масел исходного и преобразованного мазута согласуются с результатами их анализа методом ИК-спектроскопии (рис. 2). Из обзора ИК-спектров следует, что изученные образцы масел имеют сходный качественный состав. В ИК-спектрах М, Мт и Мт* зарегистрирован одинаковый набор полос поглощения, свидетельствующий о присутствии в структуре их компонентов алифатических (2920...2850, 1462, 1377 см⁻¹), ароматических (3030, 1603, 870...746 см⁻¹) и сульфоксидных (1030 см⁻¹) фрагментов.

Следует отметить, что при термическом воздействии существенно изменяется состав карбонилсодержащих структур. В ИК-спектрах Мт и Мт* отсутствует полоса валентных колебаний карбонильной группы сложных эфиров (1730 см⁻¹) и снижается интенсивность полосы 1271 см⁻¹, отвечающей валентным колебаниям -C-O-C- простых и сложных эфиров. Одновременно в их ИК-спектрах появляется полоса 1703 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы кислот. Выявленные различия в ИК-спектрах М, Мт и Мт* позволяют высказать предположение, что источником генерации кислот в маслах продуктов термиче-

ского и иницированного крекинга являются сложные эфиры, присутствующие в масляных компонентах исходного мазута.

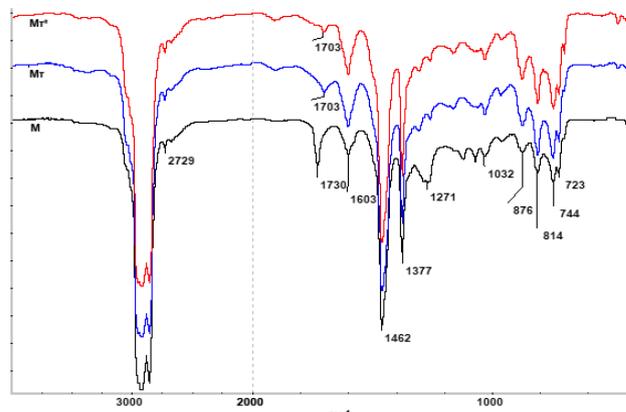


Рис. 2. ИК-спектр масел мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и иницированного крекинга

Fig. 2. IR spectrum of oil components of fuel oil of Krapivinskoe oil and products of its thermal and initiated cracking

Для оценки влияния условий крекинга мазута на функциональный состав компонентов масел ИК-спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения OMNIC 7.3. С использованием полученных значений оптических плотностей были рассчитаны спектральные коэффициенты $C_1 = D_{1600}/D_{720}$; $C_2 = (D_{720} + D_{1380})/D_{1600}$; $C_3 = D_{1380}/D_{1465}$; $C_4 = D_{1710}/D_{1465}$; $C_5 = D_{1030}/D_{1465}$, которые являются отношением оптических плотностей полос поглощения на частотах 1710, 1600, 1465, 1380, 1030 и 720 см⁻¹ и отражают, соответственно, относительное содержание в макроструктуре масляных компонентов ароматических фрагментов (C_1), долю алифатических фрагментов (C_2) и степень их разветвленности (C_3), а также долю фрагментов, содержащих карбонильную (C_4) и сульфоксидную (C_5) функциональные группы [27].

Анализ данных, приведенных в табл. 6, показал, что по сравнению с М в Мт и Мт* несколько выше доля фрагментов ароматического характера (C_1) и существенно ниже условное содержание алифатических (C_2) фрагментов и степень их разветвленности (C_3). При этом введение ферросфер наиболее заметно влияет лишь на условное содержание алифатических структур.

Использование метода ГХ-МС позволило проследить изменения группового и индивидуального состава компонентов масел мазута в процессе его термического и иницированного крекинга. Согласно данным табл. 7, во всех исследуемых образцах присутствуют насыщенные и ароматические углеводороды.

Таблица 6. Характеристика масел мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и иницированного крекинга по данным ИК-Фурье спектроскопии

Table 6. Characteristics of oil components of fuel oil of Krapivinskoe oil and products of its thermal and initiated cracking according to IR Fourier spectroscopy data

Образц Sample	Спектральные показатели/Spectral Indices				
	C ₁ D ₁₆₀₀ D ₇₂₀	C ₂ (D ₇₂₀ +D ₁₃₈₀) D ₁₆₀₀	C ₃ D ₁₃₈₀ D ₁₄₆₅	C ₄ D ₁₇₁₀ D ₁₄₆₅	C ₅ D ₁₀₃₀ D ₁₄₆₅
М/О	0,637	0,138	6,524	0,514	0,109
МТ/От	0,792	0,063	4,544	0,491	0,116
МТ*/От*	0,716	0,026	4,937	0,500	0,104

Как было показано ранее [9], в М исходного мазута они представлены *n*-алканами, *n*-алкилциклогексанами, стеранами, гопанами, *n*-алкилбензолами, *n*-алкилтолуолами, нафталинами и фенантренами. В Мт и Мт* набор идентифицированных соединений много шире. В составе насыщенных соединений этих образцов, помимо *n*-алканов, *n*-алкилциклогексанов и гопанов, появляются алканы разветвленного строения и *n*-алкилциклопентаны. Среди ароматических углеводородов дополнительно установлены *n*-алкилдиметилбензолы, фенилпроизводные бензола и нафталина, флуорены и тетра-, пента- и гексациклические структуры. Особенностью Мт и Мт* является также наличие в их составе гетероциклических ароматических сернистых соединений – бензо- и дибензотиофенов, нафтотиофенов и нафтобензотиофенов. Вероятным источником ароматических углеводородов и серосодержащих соединений, идентифицированных в Мт и Мт*, являются САВ исходного мазута. Известно, что в процессе термического воздействия смолы и асфальтены нефтяных дисперсных систем подвергаются деструкции с образованием «вторичных масел» [28]. В составе таких масел могут присутствовать алкилбензотиофены, дибензотиофены, бензо[*b*]нафто[2,1-*d*]тиофены, динафто[2,3-*b*:2',3'-*d*]тиофены [29], дифенилы, фенилзамещенные нафталины, флуорены, пирены и более циклические ароматические углеводороды [30].

Масла продуктов крекинга отличаются от масел исходного мазута не только по групповому составу. Различия наблюдаются и в индивидуальном составе однотипных соединений. Из сравнения соответствующих масс-хроматограмм следует, что молекулярно-массовое распределение *n*-алканов, *n*-алкилциклогексанов, *n*-алкилбензолов и *n*-алкилметилбензолов Мт и Мт* характеризуется появлением максимума в области низкомолекулярных гомологов, при этом доля высокомолекулярных структур снижается. Среди гопанов Мт замет-

но возрастает относительное содержание гомолога С₂₇, а среди гопанов Мт* – гомолога С₂₉. В качестве примера на рис. 3 приведено распределение *n*-алканов (рис. 3, *a–b*) и *n*-алкилбензолов (рис. 3, *z–e*), а на рис. 4 – распределение гопанов в маслах мазута и в продуктах его термического и иницированного крекинга.

Таблица 7. Соединения, идентифицированные в маслах мазута из нефти Крапивинского месторождения и продуктов его термического и иницированного крекинга

Table 7. Compounds identified in oil components of the fuel oil of Krapivinskoe oil and products of its thermal and initiated cracking

Соединения/Compound, m/z	М/О	МТ/От	МТ*/От*
<i>n</i> -Алканы, 71/ <i>n</i> -Alkanes, 71	C ₂₀ –C ₃₆	C ₁₂ –C ₃₆	C ₁₂ –C ₃₅
Алканы разветвленного строения Branched alkanes	н.о./н.и.*	C ₁₂ –C ₃₆	C ₁₂ –C ₃₅
Изопреноидные алканы Isoprenoid alkanes	н.о./н.и.	C ₁₂ –C ₂₀	н.о./н.и.
<i>n</i> -Циклопентаны, 68 <i>n</i> -Cyclopentanes, 68	н.о./н.и.	C ₁₂ –C ₃₀	C ₁₂ –C ₃₁
<i>n</i> -Циклогексаны, 82 <i>n</i> -Cyclohexanes, 82	C ₂₀ –C ₃₀	C ₁₂ –C ₃₃	C ₁₂ –C ₃₆
Стераны, 217/Steranes, 217	C ₂₇ –C ₃₁	н.о./н.и.	н.о./н.и.
Терпаны, 191/Terpanes, 191	C ₂₇ , C ₂₉ –C ₃₅	C ₂₇ , C ₂₉ –C ₃₅	C ₂₇ , C ₂₉ –C ₃₃
<i>n</i> -Алкилбензолы, 92 <i>n</i> -Alkylbenzenes, 92	C ₂₀ –C ₂₉	C ₁₁ –C ₃₁	C ₁₂ –C ₃₃
<i>n</i> -Алкилметилбензолы, 106 <i>n</i> -Alkylmethylbenzenes, 106	C ₂₀ –C ₂₉	C ₁₁ –C ₃₂	C ₁₂ –C ₃₃
<i>n</i> -Алкилдиметилбензолы, 119 <i>n</i> -Alkyldimethylbenzenes, 119	н.о./н.и.	C ₁₁ –C ₃₁	C ₁₂ –C ₃₃
Бифенилы, 168,182,196 Biphenyls 168,182,196	н.о./н.и.	C ₁ –C ₃	C ₀ –C ₃
Фенилнафталины, 218+14 Phenylnaphthalenes, 218+14	н.о./н.и.	C ₁ –C ₃	C ₁ –C ₃
Нафталины, 170+14 Naphthalenes, 170+14	C ₁ –C ₂	C ₁ –C ₄	C ₁ –C ₄
Флуорены 166, 180, 194 Fluorenes 166, 180, 194	н.о./н.и.	C ₀ –C ₂	C ₀ –C ₂
Фенантрены, 178+14 Phenanthrenes, 178+14	C ₃ –C ₅	C ₀ –C ₄	C ₀ –C ₄
Флуорантены, пирены, 202+14 Fluoranthenes, pyrenes, 202+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₂	C ₀ –C ₂
Бензантрацены, хризены, 228+14 Benzanthracenes, chrysenes, 228+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₃	C ₀ –C ₃
Перилены, бензопирены, 252+14 Perylenes, benzopyrenes, 252+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₂	C ₀ –C ₂
Бензоперилены, дибензохризены, 276+14 Benzoperilynes, dibenzochrysenes, 276+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₁	C ₀ –C ₁
Бензотиофены, 148+14 Benzothiophenes, 148+14	н.о./н.и.	C ₁ –C ₅	C ₁ –C ₅
Дибензотиофен, 184+14 Dibenzothiophene, 184+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₃	C ₀ –C ₃
Нафтотиофены, 184+14 Napthothiophenes, 184+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₃	C ₀ –C ₃
Нафто[1,2- <i>b</i>],[2,1- <i>b</i>], [2,3- <i>d</i>]бензотиофены, 234+14 Naphtof[1,2- <i>b</i>],[2,1- <i>b</i>], [2,3- <i>d</i>]benzothiophenes, 234+14	н.о./н.и.	C ₀ –C ₂	C ₀ –C ₂

*н.о. – не идентифицировано/н.и. – not identified.

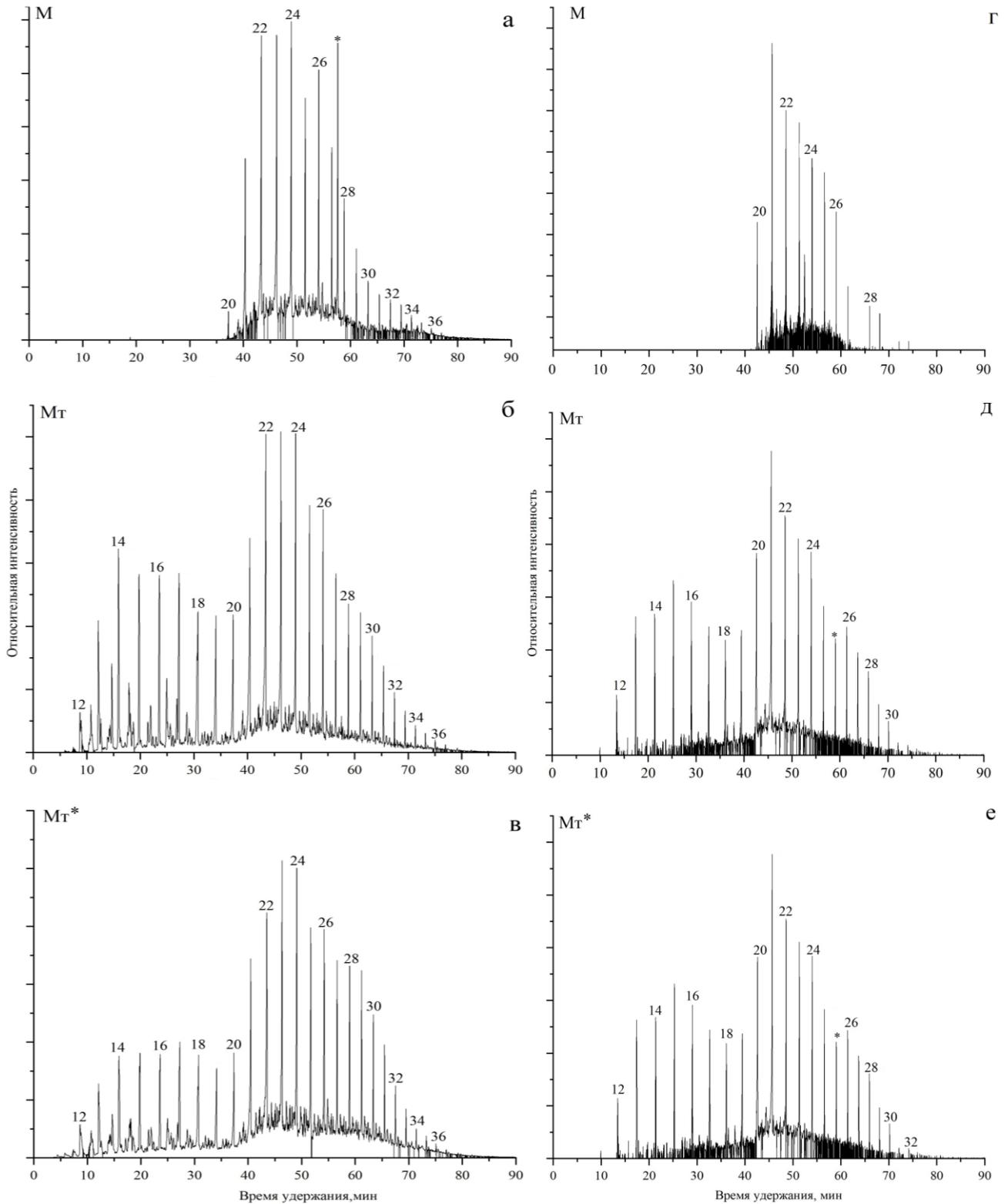


Рис. 3. Молекулярно-массовое распределение *n*-алканов (а-в) и *n*-алкилбензолов (г-е) в маслах мазута из нефти Крапивинского месторождения и в маслах продуктов его термического и иницированного крекинга
Fig. 3. Molecular mass distribution of *n*-alkanes (а-в) and *n*-alkylbenzenes (г-е) in oil components of fuel oil of Krapivinskoe oil and in oil components of its thermal and initiated cracking products

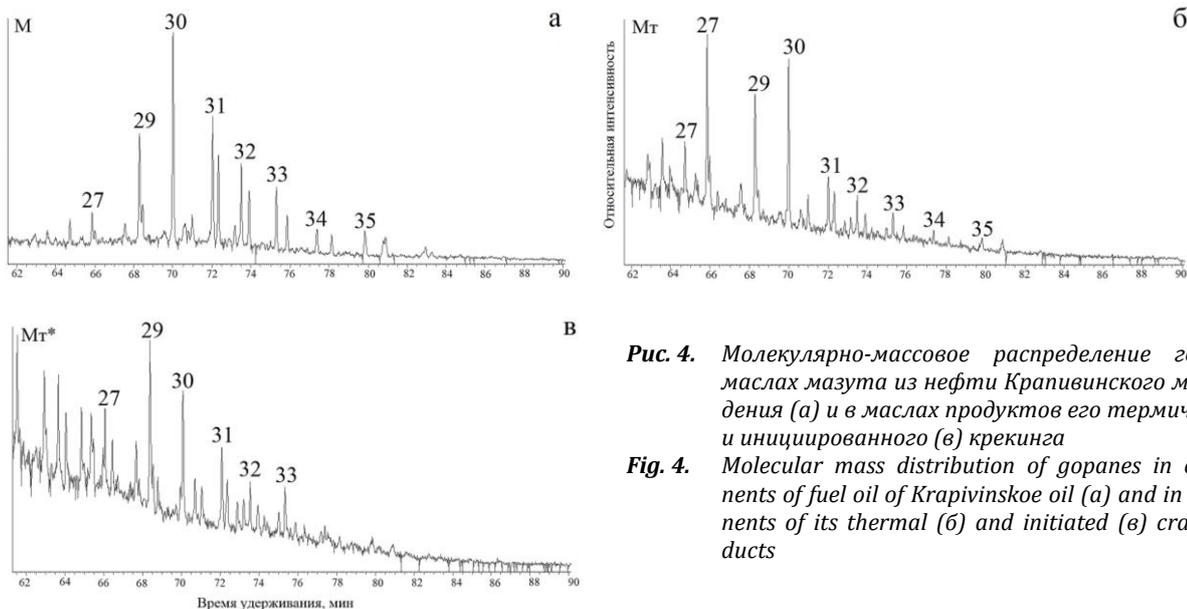


Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение гопанов в маслах мазута из нефти Крапивинского месторождения (а) и в маслах продуктов его термического (б) и инициированного (в) крекинга

Fig. 4. Molecular mass distribution of gopanes in oil components of fuel oil of Krapivinskoe oil (a) and in oil components of its thermal (б) and initiated (в) cracking products

Наблюдаемые изменения в составе алканов, моноциклоалканов и моноаренов обусловлены термической деструкцией высокомолекулярных алифатических углеводородов и наиболее длинных алкильных цепей в структуре моноциклических нафтенов и моноциклических ароматических углеводородов. Увеличение относительного содержания гопанов состава C_{27} и C_{29} может быть связано с разрушением термически нестабильных алкилсульфидных и сложноэфирных мостиков, связывающих эти пентациклические нафтеновые фрагменты с другими структурными фрагментами молекул смол или асфальтенов исходного мазута, полученного из крапивинской нефти. Наличие таких ковалентно связанных гопанов установлено в составе САВ нефти Крапивинского месторождения и остатка ее атмосферной перегонки [9].

Заключение

Проведено сравнительное изучение структурной организации смолисто-асфальтеновых веществ и масляных компонентов, выделенных из мазута нефти Крапивинского месторождения и жидких продуктов его термического и инициированного крекинга, и показано, что:

- процессы крекинга мазута сопровождаются образованием газообразных, жидких и твердых – коксоподобных, продуктов («кокс»). Введение в систему инициирующей добавки (ферросфер) приводит к снижению выхода газов и «кокса». В составе жидких продуктов конверсии мазута присутствуют асфальтены, смолы и масла. Основную массу жидких продуктов крекинга составляют «вторичные масла», содержание которых ниже, чем в исходном образце. Особенностью жидких продуктов термокрекинга является также более высокое содержание асфальтенов, а

жидких продуктов инициированного крекинга – более высокое содержание смол. Наблюдаемые различия в компонентном составе жидких продуктов термокрекинга и исходного мазута могут быть обусловлены как глубокой деструкцией САВ нефтяного остатка (крекинг алкильных заместителей, разрыв циклогексановых колец и ковалентных связей $-C-S-$ и $-C-O-$), приводящей к образованию не только «вторичных масел», но и значительного количества компонентов газов, так и протеканием реакций конденсации, приводящих к дополнительному образованию асфальтенов и появлению «кокса». В случае инициированного крекинга снижение содержания «вторичных масел» может быть связано с частичной адсорбцией на ферросферах асфальтенов, которые блокируют активные центры инициирующей добавки и тем самым замедляют их дальнейшее превращение, с образованием «вторичных масел» и газообразных продуктов и «кокса». Повышенное содержание смол в жидких продуктах крекинга мазута в присутствии ферросфер может быть обусловлено как деструкцией асфальтенов, так и участием в их образовании компонентов масел;

- по данным ПЭМ, во всех исследуемых асфальтенах наряду с аморфной структурой проявляются и упорядоченные стеклинговые образования (кристаллиты), присутствие которых в меньшей степени характерно для асфальтенов, выделенных из жидких продуктов инициированного крекинга. Наличие в структуре последних, по данным СГА, длинных алкильных заместителей (C_n), препятствует упорядоченной укладке асфальтеновых слоев за счет стерических взаимодействий;

- по данным РФА, кристаллиты асфальтенов жидких продуктов конверсии мазута крупнее, чем кристаллиты асфальтенов исходного образца, за счет большего числа ароматических слоев и ароматических колец в слое, что приводит к увеличению среднего диаметра и толщины пачки. Более высокие значения этих параметров для макромолекул асфальтенов, выделенных из жидких продуктов иницированного крекинга, могут быть обусловлены тем, что в присутствии ферросфер активно протекают реакции разрушения насыщенных фрагментов, циклизации алкильных цепей, дегидрирования и ароматизации нафтеновых циклов и конденсации ароматических колец;
 - по данным СГА асфальтены, выделенные из продуктов крекинга мазута, отличаются от асфальтенов исходного мазута меньшими молекулярными массами, меньшими общими размерами усредненной молекулы за счет пониженного вклада в ее структуру атомов углерода в ароматических и нафтеновых фрагментах. Для смолистых компонентов, выделенных из продуктов крекинга мазута, наблюдается, напротив, увеличение средней молекулярной массы и общих размеров усредненной молекулы главным образом за счет роста числа ароматических и парафиновых атомов углерода. Наиболее существенное увеличение этих параметров наблюдается для смолистых компонентов, полученных в результате иницированного крекинга;
 - число парафиновых атомов углерода в структуре усредненной молекулы асфальтенов термического крекинга намного ниже, а в структуре усредненной молекулы асфальтенов иницированного крекинга намного выше, чем в структуре усредненной молекулы асфальтенов исходного мазута. При этом парафиновые атомы углерода в структуре асфальтенов иницированного крекинга формируют преимущественно длинные алкильные цепи линейного или слабозветвленного строения, а в структуре асфальтенов термокрекинга, так же, как и в асфальтенах исходного мазута, они входят в состав только метильных групп. Выявленные различия, вероятнее всего, связаны с тем, что при термокрекинге более активно протекают реакции крекинга нафтеновых циклов и последующей деструкции образующихся алкильных цепей;
 - парафиновые атомы углерода в усредненных молекулах исследуемых образцов смол формируют как короткие, так и относительно длинные алкильные заместители линейного или слабоветвленного строения, доля которых в структуре усредненных молекул смол жидких продуктов крекинга гораздо выше, чем в структуре усредненной молекулы смол исходного мазута;
 - по данным ГХ–МС анализа в маслах продуктов крекинга набор идентифицированных соединений много шире, чем в маслах исходного мазута. В составе насыщенных углеводородов дополнительно установлены алканы разветвленного строения и *n*-алкилциклопентаны, в составе ароматических углеводородов – *n*-алкилдиметилбензолы, фенилпроизводные бензола и нафталина, флуорены и тетра- (флуорантены, пирены, бензантрацены, хризены), пента- (перилены, бензопирены) и гексациклические (бензоперилены, дибензохризены) ароматические структуры. Особенностью масел крекинга является также наличие в их составе ароматических сернистых соединений – бензо- и дибензотиофенов, нафтотиофенов и нафтобензотиофенов. Вероятным источником дополнительно идентифицированных соединений могут быть как продукты деструкции САВ исходного мазута, так и его масляные компоненты.
- Полученные результаты имеют значение для выявления закономерностей структурных преобразований высокомолекулярных компонентов мазута в условиях термической и каталитической конверсии и детализации молекулярного строения компонентов масел, а также для прогноза качественного состава светлых фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Catalytic and noncatalytic upgrading of oils / A.K. Dalai, D.B. Dadyburjor, Y. Zheng, A. Duan, W.L. Roberts, S. Nanda // ACS Symposium Series. – 2021. – Vol. 1379. – P. 364. DOI: <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1379>
2. Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол / А.К. Головкин, М.А. Копытов, О.М. Шаронова, Н.П. Кирик, А.Г. Аншиц // Катализ в промышленности. – 2015. – Т. 15. – № 391. – С. 65–72.
3. Каталитический паровой крекинг гудрона в присутствии дисперсных катализаторов на основе различных металлов / Г.А. Соснин, О.О. Заикина, П.М. Елецкий, В.А. Яковлев // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2018. – Т. 329. – № 12. – С. 145–154. DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2018/12/30>
4. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic / K. Kohli, R. Prajapati, S.K. Maity, B.K. Sharma // Journal of analytical and applied pyrolysis. – 2019. – Vol. 140. – P. 179–187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.013>
5. Копытов М.А., Бояр С.В., Можайская М.В. Термические превращения компонентов нефтяного остатка в присутствии ферросфер зол ТЭЦ и подсолнечного масла // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60. – № 3. – С. 384–393. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242120030107>
6. Гончаров А.В., Кривцов Е.Б. Изменение структуры высокомолекулярных компонентов высокосернистого гудрона в процессе иницированного крекинга // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61. – № 5. – С. 704–712. DOI: <https://doi.org/10.31857/S0028242121050130>

7. CO₂-H₂O assisted co-pyrolysis of petroleum vacuum residue and polypropylene to improve asphaltene reduction and coke suppression: a statistical approach / Sh. Gharibi, Sh. Fatemi, F.S. Mjalli, R. Al-Hajri // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2023. – Vol. 171. – 105979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105979>
8. Химический состав нефти Крапивинского месторождения / А.Э. Торломоева, Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Т.А. Сагаченко // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2015. – Т. 326. – № 2. – С. 48–55.
9. Характеристика мазута из нефти Крапивинского месторождения (сообщение 1) / Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, К.А. Чередниченко, А.С. Вишневич, Р.С. Мин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2024. – Т. 335. – № 12. – С. 124–137. DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2024/12/4686>
10. Термические превращения высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтяных остатков / М.А. Копытов, А.К. Головкин, Н.П. Кирик, А.Г. Аншиц // *Нефтехимия*. – 2013. – Т. 53. – № 1. – С. 16–21. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0028242113010085>
11. Совместный крекинг бурых углей и нефтяных остатков в присутствии иницирующих добавок / М.А. Копытов, А.К. Головкин, Н.П. Кирик, А.Г. Аншиц // *Химия твердого топлива*. – 2013. – № 2. – С. 46–51. DOI: <https://doi.org/10.7868/S0023117713020060>
12. Coke formation of heavy oil during thermal cracking: new insights into the effect of olefinic-bond-containing aromatics / F. Wang, Q. Wei, K. Li, B.W. Biney, H. Liu, K. Chen, Z. Wang, A. Guo // *Fuel*. – 2023. – Vol. 336. – 127138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127138>
13. Li J.-G., Guo X., Hou H.-D. A molecular insight into coke formation process of vacuum residue in thermal cracking reaction // *Petroleum Science*. – 2024. – Vol. 21. – Iss. 3. – P. 2130–2138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2024.01.023>
14. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – Vol. 384. – Iss. 1–3. – P. 145–149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.049>
15. Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology / N. Hosseinpour, Y. Mortazavi, A. Bahramian, L. Khodatars, A. Ali Khodadadi // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – Vol. 477. – P. 159–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.017>
16. Adams J.J. Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels*. – 2014. – Vol. 28. – № 5. – P. 2831–2856. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
17. Ezeonyeka N.L., Hemmati-Sarapardeh A., Husein M.M. Asphaltenes adsorption onto metal oxide nanoparticles: a critical evaluation of measurement techniques // *Energy Fuels*. – 2018. – Vol. 32. – № 2. – P. 2213–2223. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03693>
18. Probing order in asphaltenes and aromatic ring systems by HRTEM / A. Sharma, H. Groenzin, A. Tomita, O.C. Mullins // *Energy Fuels*. – 2002. – Vol. 16. – № 2. – P. 490–496. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef010240f>
19. Arenas-Alatorre J., Schabes-Retchkiman P.S., Rodriguez-Lugo V. Electron microscopy characterization of crystalline nanostructures present in asphaltene // *Energy Fuels*. – 2016. – Vol. 30. – № 5. – P. 3752–3757. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02407>
20. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment / F.S. AlHumaidan, M.S. Rana, N.J. Tanoli, H.M.S. Lababidi, N.A. Al-Najdi // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2020. – Vol. 13. – № 5. – P. 5377–5389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016>
21. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salehzadeh, M.M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani // *Fuel*. – 2022. – Vol. 324. – P. A. – 124525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>
22. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during Slurry-Bed hydrocracking / T. Yang, W. Deng, Y. Zhu, S. Zhang, Y. Liu, X. Zhang, C. Yang, W. Li, Y. Wang // *Fuel*. – 2022. – Vol. 325. – 124839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124839>
23. Значение молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов для геохимических исследований (обзор) / Н.С. Бурдельная, Л.С. Борисова, Д.А. Бушнев., А.А. Ильченко // *Петролеумика*. – 2023. – Т. 3. – № 1. – С. 35–56. DOI: <https://doi.org/10.53392/27823857-2023-3-1-35>
24. Molecular asphaltene transformations during aquathermolysis of heavy crude oil: analysis of the literature data / A. Tirado, G. Félix, A.A. Al-Muntaser, M.S. Chemam, C. Yuan, M.A. Varfolomeev, J. Ancheyta // *Energy Fuels*. – 2023. – Vol. 37. – № 11. – P. 7927–7944. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00643>
25. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue / F. Wang, H. Liu, Y. Yu, Sh. Jiao, B.W. Biney, U.-Kh. Ibrahim, K. Chen, A. Guo, D. Xia, Z. Wang // *Fuel*. – 2021. – Vol. 304. – 121365. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121365>
26. Антипенко В.Р., Баканова О.С. Состав структурных фрагментов, связанных через сульфидные и эфирные мостики в маслах нефтей и природных битумов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2023. – Т. 31. – № 2. – С. 153–163. DOI: [10.15372/KhUR2023449](https://doi.org/10.15372/KhUR2023449)
27. Влияние природных минералов – пирита и гематита на преобразование органического вещества доманиковой породы в гидротермальных процессах / Г.П. Каюкова, А.Н. Михайлова, И.П. Косачев, А.А. Ескин, В.И. Морозов // *Нефтехимия*. – 2019. – Т. 59. – № 1. – С. 28–38. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0028242119010088>
28. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions / E.Yu. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min, Y.F. Patrakov // *Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – № 8. – P. 9563–9572. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01796>
29. Ароматические серосодержащие структурные фрагменты смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головкин // *Нефтехимия*. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 249–255.

30. Состав ароматических углеводородов продуктов термолитического разложения 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.

Информация об авторах

Татьяна Викторовна Чешкова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; chtv12@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Татьяна Анатольевна Сагаченко, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; dissoviet@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Елена Юрьевна Коваленко, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; kovalenko@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Александра Сергеевна Вишневиц, студент, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 65; al.vishnevich@yandex.ru

Евгения Борисовна Голушкова, кандидат химических наук, доцент, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30; egol74@mail.ru

Раиса Сергеевна Мин, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; lgosn@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

Поступила в редакцию: 18.02.2025

Поступила после рецензирования: 16.04.2025

Принята к публикации: 21.05.2025

REFERENCES

1. Dalai A.K., Dadyburjor D.B., Zheng Y., Duan A., Roberts W.L., Nanda S. Catalytic and Noncatalytic Upgrading of Oils. *ACS Symposium Series*, 2021, vol. 1379, pp. 364. DOI: <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1379>
2. Golovko A.K., Kopytov M.A., Sharonova O.M., Kirik N.P., Anshits A.G. Cracking of heavy oils using catalytic additives based on coal fly ash ferrospheres. *Catalysis in Industry*, 2015, vol. 7, no. 4, pp. 293–300. (In Russ.)
3. Sosnin G.A., Zaikina O.O., Eletsii P.M., Yakovlev V.A. Catalytic steam cracking of vacuum residue in presence of dispersed catalysts based on Mo, Ni, Fe, Co, Al metals. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2018, vol. 329, no. 12, pp. 145–154. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2018/12/30>
4. Kohli K., Prajapati R., Maity S. K., Sharma B. K. Hydrocracking of heavy crude/residues with waste plastic. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2019, vol. 140, pp. 179–187. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.013>
5. Kopytov M.A., Boyar S.V., Mozhaiskaya M.V. Thermal transformations of petroleum residue components in the presence of power-plant flyash ferrospheres and sunflower oil. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 3, pp. 348–357. DOI: <https://doi.org/10.1134/S096554412003010X>
6. Goncharov A.V., Krivtsov E.B. Changes in the structure of the high-molecular-weight components of a high-sulfur vacuum residue in the initiated cracking process. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 9, pp. 1071–1078. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544121090061>
7. Gharibi Sh., Fatemi Sh., Mjalli F.S., Al-Hajri R. CO₂-H₂O assisted co-pyrolysis of petroleum vacuum residue and polypropylene to improve asphaltene reduction and coke suppression: a statistical approach. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2023, vol. 171, 105979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.105979>
8. Torlomoeva A.E., Cheshkova T.V., Kovalenko E.Y., Sagachenko T.A. Chemical composition of petroleum of Krapivinskoe oilfield. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2015, vol. 326, no. 2, pp. 48–55. (In Russ.)
9. Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Cherednichenko K.A., Vishnevich A.S., Min R.S. Characteristics of fuel oil from the Krapivinskoe field (part 1). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2024, vol. 335, no. 12, pp. 124–137. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.18799/24131830/2024/12/4686>
10. Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Thermal transformations of high-molecular-mass-components of heavy petroleum residues. *Petroleum Chemistry*, 2013, vol. 53, no. 1, pp. 14–19. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544113010076>
11. Kopytov M.A., Golovko A.K., Kirik N.P., Anshits A.G. Combined cracking of brown coal and petroleum residue in the presence of initiating additives. *Solid Fuel Chemistry*, 2013, vol. 47, no. 2, pp. 114–119. DOI: <https://doi.org/10.3103/S0361521913020067>

12. Wang F., Wei Q., Li K., Biney B.W., Liu H., Chen K., Wang Z., Guo A. Coke formation of heavy oil during thermal cracking: new insights into the effect of olefinic-bond-containing aromatics. *Fuel*, 2023, vol. 336, 127138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127138>
13. Li Ji-G., Guo X., Hou H. Di. A molecular insight into coke formation process of vacuum residue in thermal cracking reaction. *Petroleum Science*, 2024, vol. 21, Iss. 3, pp. 2130–2138. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.petsci.2024.01.023>
14. Nassar N.N., Hassan A., Pereira-Almao P. Comparative oxidation of adsorbed asphaltenes onto transition metal oxide nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, vol. 384, Iss. 1–3, pp. 145–149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.049>
15. Hosseinpour N., Mortazavi Y., Bahramian A., Khodatars L., Ali Khodadadi A. Enhanced pyrolysis and oxidation of asphaltenes adsorbed onto transition metal oxides nanoparticles towards advanced in-situ combustion EOR processes by nanotechnology. *Applied Catalysis A: General*, 2014, vol. 477, pp. 159–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.03.017>
16. Adams J.J. Asphaltene adsorption, a literature review. *Energy Fuels*, 2014, vol. 28, no. 5, pp. 2831–2856. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
17. Ezeonyeka N.L., Hemmati-Sarapardeh A., Husein M.M. Asphaltenes adsorption onto metal oxide nanoparticles: a critical evaluation of measurement techniques. *Energy Fuels*, 2018, vol. 32, no. 2, pp. 2213–2223. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03693>
18. Sharma A., Groenzin H., Tomita A., Mullins O.C. Probing order in asphaltenes and aromatic ring systems by HRTEM. *Energy Fuels*, 2002, vol. 16, no. 2, pp. 490–496. DOI: <https://doi.org/10.1021/ef010240f>
19. Arenas-Alatorre J., Schabes-Retchkiman P.S., Rodriguez-Lugo V. Electron microscopy characterization of crystalline nanostructures present in asphaltene. *Energy Fuels*, 2016, vol. 30, no. 5, pp. 3752–3757. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02407>
20. AlHumaidan F.A., Rana M.S., Tanoli N.J., Lababidi H.M.S., Al-Najdi N. A. Changes in asphaltene surface topography with thermal treatment. *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, vol. 13, no. 5, pp. 5377–5389. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.03.016>
21. Salehzadeh M., Husein M.M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions. *Fuel*, 2022, vol. 324, P. A, 124525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124525>
22. Yang T., Deng W., Zhu Y., Zhang S., Liu Y., Zhang X., Yang C., Li W., Wang Y. The influences of compositional and structural evolutions of asphaltenes on coking behavior during Slurry-Bed hydrocracking. *Fuel*, 2022, vol. 325, 124839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124839>
23. Burdelnaya N.S., Borisova L.S., Bushnev D.A., Ilchenko A.A. Geochemical significance of the molecular and supramolecular structures of asphaltenes (a review). *Petroleum Chemistry*, 2023, vol. 63, no. 1, pp. 31–51. DOI: <https://doi.org/10.1134/s0965544123020172>
24. Tirado A., Félix G., Al-Muntaser A.A., Chemam M.S., Yuan C., Varfolomeev M.A., Ancheyta J. Molecular asphaltene transformations during aquathermolysis of heavy crude oil: Analysis of the literature data. *Energy Fuels*, 2023, vol. 37, no. 11, pp. 7927–7944. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c00643>
25. Wang F., Liu H., Yu Y., Jiao Sh., Biney B.W., Ibrahim U.-Kh., Chen K., Guo A., Xia D., Wang Z. Study on the formation of olefinic-bond-containing asphaltenes during thermal cracking of vacuum residue. *Fuel*, 2021, vol. 304, 121365. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121365>
26. Antipenko V.R., Bakanova O.S. The composition of structural fragments bound via sulphide and ether/ester bridges in petroleum and natural bitumen oils. *Chemistry for Sustainable Development*, 2023, vol. 31, no 2, pp. 149–159. (In Russ.) DOI: <https://doi.org/10.15372/CSD2023449>
27. Kayukova G.P., Mikhailova A.N., Kosachev I.P., Morozov V.I., Eskin A.A. Effect of the natural minerals pyrite and hematite on the transformation of domanik rock organic matter in hydrothermal processes. *Petroleum Chemistry*, 2019, vol. 59, no. 1, pp. 24–33. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544119010080>
28. Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions. *Energy Fuels*, 2020, vol. 34, no. 8, pp. 9563–9572. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01796>
29. 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. DOI: <https://doi.org/10.1134/S0965544112020077>
30. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Composition of aromatic hydrocarbons of products of thermolysis of resins and asphaltenes of heavy hydrocarbon feedstocks. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, vol. 20, no. 2, pp. 205–209. (In Russ.)

Information about the authors

Tatyana V. Cheshkova, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. chtv12@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Taryana A. Sagachenko, Dr. Sc., Leading Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. dissovet@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Elena Yu. Kovalenko, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskoy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. kovalenko@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0001-9224-1482>

Alexandra S. Vishnevich, Student, Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University), 65, bld. 1, Leninsky avenue, Moscow, 119991, Russian Federation. al.vishnevich@yandex.ru

Evgeniya B. Golushkova, Cand. Sc., Assistant Professor, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation; egol74@mail.ru

Raisa S. Min, Dr. Sc., Head of the Heteroorganic Petroleum Compounds Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademichesky avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. lgosn@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>;

Received: 18.02.2025

Revised: 16.04.2025

Accepted: 21.05.2025