

УДК 665.6.033.28

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2022 г. Т. В. Чешкова<sup>1,\*</sup>, А. А. Гринько<sup>2,3</sup>, Р. С. Мин<sup>1</sup>, Т. А. Сагаченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, 634055 Россия

<sup>2</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В. И. Ильичева Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, 690041 Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050 Россия  
\*E-mail: chiv12@mail.ru

Поступила в редакцию 22.10.2021 г.

После доработки 17.11.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

С использованием методов селективной химической деструкции и хромато-масс-спектрометрии изучен состав фрагментов, связанных эфирными и сульфидными мостиками в асфальтенах тяжелой нефти и асфальтеновых компонентах, выделенных из жидких продуктов их конверсии при 300 и 450°C. Показано, что состав «связанных» фрагментов в молекулах вторичных асфальтенов отличается от состава продуктов разрушения мостиковых связей в молекулах исходного асфальтенового образца и зависит от температурных условий его конверсии. Установлено, что при начальной температуре термолиза деструкции подвергаются, главным образом, фрагменты, связанные в структуре исходного образца через наименее термически устойчивые функциональные группы сложных эфиров. Повышение температуры крекинга приводит к разрушению мостиков, сшивающих структурные фрагменты макромолекул между собой, а также отдельные ароматические кластеры нафтеноароматической системы. В образовании таких мостиков участвуют более термически стойкие функциональные группы простых эфиров и C—S-связи насыщенных и ароматических циклов. Особенности в распределении «связанных» фрагментов в структуре продуктов термического разложения исходных асфальтенов свидетельствуют о наличии в асфальтеновых компонентах тяжелых нефтей молекул, которые различаются по природе и расположению сульфидных и эфирных мостиковых связей. Идентифицированные эфиросвязанные высокомолекулярные n-алканы, являются не только ковалентно связанными фрагментами, но могут также являться окклюдируемыми соединениями, которые высвобождаются при разрушении ароматических ядер асфальтеновых агрегатов.

**Ключевые слова:** асфальтены; термолиз; вторичные асфальтены; химическая деструкция; связанные соединения

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-99, EDN: LDPWIM

В составе перерабатываемого углеводородного сырья неуклонно растет доля тяжелых нефтей и остаточных фракций [1, 2]. Высокое содержание в них высокомолекулярных гетероатомных компонентов, в частности асфальтенов [3, 4], не позволяет перерабатывать такое сырье традиционными способами. Поведение асфальтеновых веществ в термических и термокаталитических процессах во многом определяет глубину переработки тяжелого углеводородного сырья и качество получаемых нефтепродуктов [5–8]. Основные проблемы, возникающие при облагораживании тяжелых нефтяных систем, связаны с тем, что присутствующие в них

асфальтены осаждаются на поверхности катализаторов, способствуют закупорке пор и снижают величину их активной поверхности [9].

Для повышения эффективности базовых технологий переработки тяжелого нефтяного сырья необходима информация о природе тех изменений, которые происходят в асфальтенах при термическом воздействии. Основу исследований в этой области составляют работы, направленные на сравнительную характеристику строения исходных асфальтенов и продуктов их превращений в термических процессах. Полученные результаты позволяют выявить закономерности термических преобразований

асфальтеновых веществ и получить данные о термической устойчивости структурных фрагментов их молекул.

Знакомство с опубликованными работами показало, что в термических и термокаталитических процессах облагораживания углеводородного сырья асфальтеновые вещества разлагаются с образованием газов, жидких продуктов и продуктов, нерастворимых в нефтяной среде и органических растворителях («кокс») [10–19].

В составе жидких продуктов присутствуют остаточные асфальтены (далее «вторичные» асфальтены), которые отличаются от исходных асфальтенов меньшими молекулярными массами, снижением доли ациклических и нафтеновых структурных фрагментов и более низким содержанием серы и кислорода. На направленность выявленных изменений влияет природа исходных асфальтенов, способ термического воздействия, температура и продолжительность процесса.

Для сравнительной характеристики состава и молекулярной структуры первичных и вторичных асфальтенов чаще всего используют элементный и микроэлементный анализы, рентгеновскую дифракцию [15, 16], ядерный магнитный резонанс [8, 15, 17], ИК-спектроскопию [14] и различные варианты масс-спектрометрии высокого разрешения [5, 6, 9, 10, 12, 13, 18, 19].

Применение этих методов позволяет определить молекулярную массу асфальтенов, оценить содержание углерода, водорода, гетероатомов и некоторых микроэлементов в молекулах асфальтенов, степень их ароматичности, число ароматических колец и среднее число атомов углерода в алифатических заместителях, дает представление об архитектуре сложных молекул асфальтенов и наличии в них гетероатомных структур типа  $S_x$ ,  $N_x$ ,  $O_x$ ,  $S_xN_y$ ,  $S_xO_y$ ,  $N_xO_y$ ,  $N_xS_yO_z$ .

Опубликованные данные, несомненно, вносят существенный вклад в понимание химии асфальтеновых веществ и характер их термического преобразования, но не дают полного представления об изменениях структуры асфальтенов в термических процессах. Известно, что в структуре асфальтеновых молекул присутствуют фрагменты, связанные между собой или с их ароматическим ядром сульфидными и эфирными мостиками [20–23]. Результаты изучения состава таких «связанных» фрагментов

в продуктах термического разложения асфальтенов имеют значение для детализации их молекулярного строения, выявления закономерностей структурных преобразований асфальтеновых компонентов в термических процессах, а также для прогноза качественного состава получаемых продуктов.

Данная работа является продолжением наших исследований по характеристике асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения [11]. В ней представлены результаты сравнительного исследования состава и структуры «серо- и эфиросвязанных» фрагментов в молекулах асфальтенов тяжелой нефти и асфальтеновых компонентов, выделенных из жидких продуктов их термического разложения.

### Экспериментальная часть

Объекты исследования — асфальтены тяжелой, высокосмолистой и высокосернистой нефти Усинского месторождения (Россия) и асфальтеновые компоненты, выделенные из жидких продуктов их конверсии в условиях лабораторного термолиза при 300 и 450°C. По данным дериватографического анализа в варианте «Rock-Eval», указанные температуры соответствуют началу интенсивной (300°C) и максимальной (450°C) степени термического разложения асфальтенов [11].

Общие характеристики образца асфальтенов, подвергнутых термическому крекингу, приведены в работе [23].

Термокрекинг исходных асфальтенов проводили в закрытом стальном реакторе объемом 12 см<sup>3</sup> в течение одного часа в среде аргона. По окончании процесса реактор охлаждали проточной водой. Из реактора отбирали газ, анализ которого описан в более ранней работе [24]. Затем реактор вскрывали и извлекали жидкие продукты термолиза хлороформом. Подробное описание методики процесса изложено в работах [11, 24, 25].

В условиях эксперимента термическое разложение исходного образца сопровождается образованием газов, жидких продуктов и продуктов конверсии, нерастворимых в хлороформе — «кокса» (рис. 1).

**Выделение асфальтенов.** Асфальтены (А) и вторичные асфальтены (А-300 и А-450) выделяли из нефти и соответствующих жидких продуктов термо-

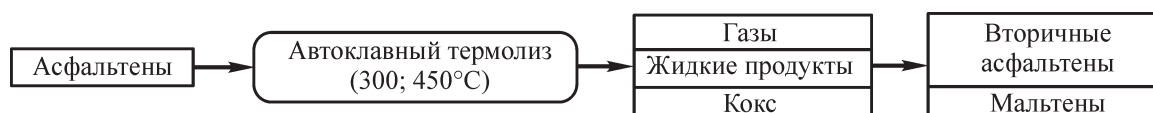


Рис. 1. Схема термолиза асфальтенов и разделения жидких продуктов их конверсии.

крекинга путем осаждения 40-кратным (по объему) избытком *n*-гексана.

Анализ количественного распределения продуктов конверсии А показал, что с ростом температуры процесса увеличивается выход газа (с 2.29 до 20.18 мас. %) и «кокса» (с 0.04 до 36.70 мас. %) и снижается выход жидких продуктов (с 97.67 до 43.12 мас. %). При этом содержание вторичных асфальтенов в составе жидких продуктов резко снижается (с 93.42 до 28.33 мас. %).

По данным [23] исследуемый образец А характеризуется высокими концентрациями серы (3.42%) и кислорода (9.66%). На долю этих гетероатомов приходится соответственно 22% и 28% от их содержания в нефти. Часть атомов серы и кислорода участвует в образовании сульфидных и эфирных мостиков, связывающих структурные фрагменты в молекулах А. Разрушение таких мостиковых связей в образцах А, А-300, А-450 осуществляли с помощью бориды никеля и трибромид бора. Применение данных реагентов позволяет в мягких условиях разрушать связи углерод–сера в сульфидах и углерод–кислород в простых и сложных эфирах [20–23].

Методики проведения селективных реакций детально описаны в [20, 22, 23].

Жидкие продукты селективной химической деструкции анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (GC-MS) на магнитном хромато-масс-спектрометре DFS фирмы «Thermo Scientific». В газовом хроматографе использовали кварцевую капиллярную колонку длиной 30 м и внутренним диаметром 0.25 мм. Толщина слоя неподвижной фазы DB-5MS — 0.25 мкм. Режим работы хроматографа: газ-носитель — гелий при постоянном расходе 0.8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура 80°C (3 мин), подъем до 300°C (4°C в минуту), выдержка при конечной температуре — 30 мин. Режим работы масс-спектрометра: метод ионизации — электронный удар при энергии ионизирующих электронов 70 эВ; температура ионизационной камеры 250°C. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс от 50 до 500 а.е.м. Обработку масс-спектральных данных проводили с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные и данные компьютерной библиотеки масс-спектров Национального института стандартов и технологий (NIST).

## Результаты и их обсуждение

**Химическая деструкция исходных асфальтенов.** С использованием метода химической де-

струкции установлено, что в составе фрагментов, связанных в молекулах А сульфидными и эфирными мостиками, присутствуют насыщенные и ароматические углеводороды и гетероорганические соединения. В составе О- и S-связанных соединений определены близкие по распределению *n*-алканы, *n*-алкилциклопентаны, *n*-алкилциклогексаны, стераны, терпаны, *n*-алкилбензолы, фенилалканы, отличающиеся друг от друга местом присоединения фенильного ядра к углеродной цепи, *n*-алкилтолуолы, *n*-алкилксилолы, дибутил-, диизобутил- и диизооктиловый эфиры 1,2-бензолдикарбоновой кислоты. Среди серосвязанных фрагментов дополнительно идентифицированы алкилтриметилбензолы, дифенилы, нафталины, флуорены, фенантрены, дибензотиофен и метиловые эфиры *n*-алкановых кислот, а среди эфиросвязанных фрагментов — дифенил, алкилтиофены и этиловые эфиры *n*-алкановых кислот (табл. 1).

В качестве примера на рис. 2 приведено распределение *n*-алканов, которые составляют большую часть соединений, идентифицированных в продуктах разрушения сульфидных и эфирных связей в молекулах А.

Набор идентифицированных типов связанных соединений в значительной степени идентичен установленному ранее в продуктах хемолиза высокомолекулярных и низкомолекулярных асфальтеновых компонентов нефтей различной химической природы [23].

**Химическая деструкция вторичных асфальтенов.** Методом селективной химической деструкции установлено, что в структуре молекул «вторичных» асфальтенов также присутствуют фрагменты, связанные между собой или с полициклическим ядром их макромолекул сульфидными и эфирными мостиками. Однако их состав отличается от состава продуктов разрушения сульфидных и эфирных мостиков в молекулах А и зависит от температурных условий процесса крекинга.

Так, среди серосвязанных соединений в молекулах образца А-300 не установлены *n*-алкилциклопентаны, полициклические нафтены, фенилзамещенные алканы, *n*-алкилтриметилбензолы, *n*-алкилфенантрены (табл. 1). При этом в их составе дополнительно обнаружены незамещенные нафталин и дифенил, а также этиловые эфиры *n*-алкановых кислот с четным числом атомов углерода в молекуле (C<sub>16</sub>, C<sub>18</sub>, C<sub>20</sub>).

Набор идентифицированных эфиросвязанных соединений в структуре А-300 существенно уже набора серосвязанных фрагментов (табл. 1). В продуктах деструкции эфирных связей установлены *n*-алканы (C<sub>16</sub>–C<sub>34</sub>), гопаны (C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>–C<sub>34</sub>), незамещенные фе-

**Таблица 1.** Состав жидких продуктов химической деструкции эфирных и сульфидных связей в молекулах исходных асфальтенов усинской нефти и асфальтенах (А-300 и А-450) их термического разложения

| Соединения, <i>m/z</i>               | А  |   | А-300  |   | А-450   |  |
|--------------------------------------|--|---|--|---|---|--|
|                                      | С-О  | С-S   | С-О  | С-S   | С-О   | С-S  |
| Алифатические углеводороды           |  |   |  |   |   |  |
| <i>n</i> -Алканы, 57, 71             | C <sub>14</sub> -C <sub>30</sub>   | C <sub>14</sub> -C <sub>32</sub>  | C <sub>16</sub> -C <sub>34</sub>                   | C <sub>12</sub> -C <sub>28</sub>                    | C <sub>14</sub> -C <sub>36</sub>                    | C <sub>12</sub> -C <sub>29</sub>   |
| Метилалканы, 57, 71                  | C <sub>13</sub> -C <sub>24</sub>   | C <sub>16</sub> -C <sub>25</sub>  | C <sub>18</sub> -C <sub>33</sub>                   | C <sub>12</sub> -C <sub>28</sub>                    | C <sub>15</sub> -C <sub>33</sub>                    | не идент.  |
| Циклопентаны, 68, 69                 | C <sub>12</sub> -C <sub>21</sub>   | C <sub>13</sub> -C <sub>22</sub>  | не идент.  | не идент.   | не идент.   | не идент.  |
| Циклогексаны, 82, 83                 | C <sub>12</sub> -C <sub>21</sub>   | C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub>  | не идент.  | C <sub>12</sub> -C <sub>23</sub>                    | C <sub>16</sub> -C <sub>27</sub>                    | не идент.  |
| Хейлтанты, 191                       | C <sub>23</sub> -C <sub>29</sub>   | C <sub>23</sub> -C <sub>26</sub>  | не идент.  | не идент.   | не идент.   | не идент.  |
| Гопаны, 191                          | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>35</sub>   | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>33</sub>  | C <sub>27</sub> , C <sub>29</sub> -C <sub>34</sub> | не идент.   | не идент.   | не идент.  |
| Стераны, 217                         | C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>27</sub> ,<br>C <sub>28</sub> , C <sub>30</sub> | C <sub>21</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>27</sub> ,<br>C <sub>29</sub> -C <sub>31</sub> | не идент.  | не идент.   | не идент.   | не идент.  |
| Ароматические углеводороды           |  |   |  |   |   |  |
| Алкилбензолы, 91                     | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>   | C <sub>15</sub> -C <sub>23</sub>  | не идент.  | C <sub>11</sub> -C <sub>19</sub>                    | не идент.   | не идент.  |
| Фенилалканы, 91                      | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>   | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>  | не идент.  | не идент.   | C <sub>17</sub> -C <sub>19</sub>                    | не идент.  |
| Фенилалканы, 105                     | не идент.  | не идент.   | не идент.  | не идент.   | C <sub>16</sub> -C <sub>19</sub>                    | не идент.  |
| Фенилалканы, 119                     | не идент.  | не идент.   | не идент.  | не идент.   | C <sub>17</sub> -C <sub>18</sub>                    | не идент.  |
| Алкилтолуолы, 105                    | C <sub>16</sub> -C <sub>24</sub>   | C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub>  | не идент.  | C <sub>11</sub> -C <sub>19</sub>                    | не идент.   | не идент.  |
| Алкилсилолы, 119                     | C <sub>17</sub> , C <sub>18</sub>  | C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub>  | не идент.  | C <sub>11</sub> -C <sub>14</sub>                    | не идент.   | не идент.  |
| Алкилтриметилбензолы, 133            | не идент.  | C <sub>15</sub> -C <sub>22</sub>  | не идент.  | не идент.   | не идент.   | не идент.  |
| Нафталины, 128 +14                   | не идент.  | C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>  | не идент.  | C <sub>0</sub> -C <sub>4</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                      | не идент.  |
| Дифенилы, 154 +14                    | C <sub>0</sub>   | C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>  | не идент.  | C <sub>0</sub> -C <sub>1</sub>                      | C <sub>0</sub> -C <sub>2</sub>                      | не идент.  |
| Фенантрены, 178+14                   | не идент.  | C <sub>0</sub> -C <sub>3</sub>  | C <sub>0</sub>                                     | C <sub>0</sub>                                      | не идент.   | не идент.  |
| Гетероорганические соединения        |  |   |  |   |   |  |
| Алкилтиофены, 97                     | C <sub>14</sub> -C <sub>22</sub>   | не идент.   | не идент.  | не идент.   | не идент.   | не идент.  |
| Дибензотиофен, 184                   | не идент.  | C <sub>0</sub>  | C <sub>0</sub>                                     | C <sub>0</sub>                                      | не идент.   | не идент.  |
| Метилвые эфиры алкановых кислот, 74  | не идент.  | C <sub>13</sub> -C <sub>21</sub>  | не идент.  | C <sub>15</sub> -C <sub>19</sub>                    | C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub>                   | C <sub>17</sub> , C <sub>19</sub>  |
| Этиловые эфиры алкановых кислот, 88  | C <sub>14</sub> -C <sub>20</sub>   | не идент.   | не идент.  | C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>20</sub> | C <sub>14</sub> -C <sub>26</sub>                    | не идент.  |
| Эфиры бензолдикарбоновых кислот, 149 | C <sub>16</sub> , C <sub>24</sub>  | C <sub>16</sub> , C <sub>24</sub>   | C <sub>16</sub> , C <sub>24</sub>                  | C <sub>16</sub> , C <sub>24</sub>                   | C <sub>12</sub> , C <sub>16</sub> , C <sub>24</sub> | C <sub>10</sub> , C <sub>11</sub> , C <sub>12</sub> ,<br>C <sub>16</sub> , C <sub>24</sub> |

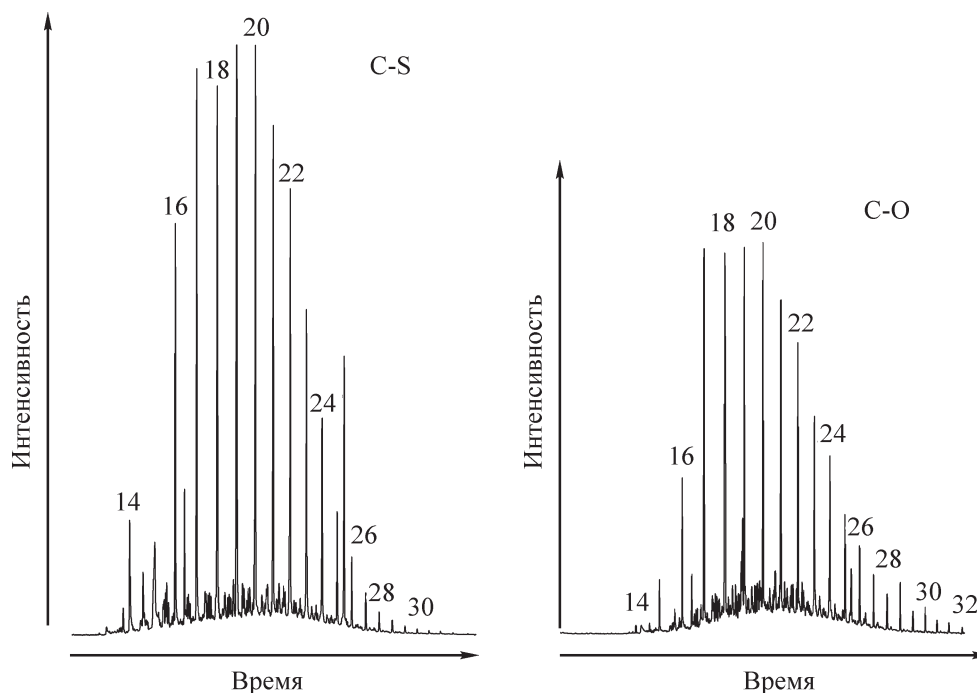
нантрен и дибензотиофен, дибутил-, диизобутил- и диизооктиловый эфиры 1,2-бензолдикарбоновой кислоты.

С ростом температуры процесса в распределении продуктов деструкции мостиковых связей наблюдается обратная зависимость. В составе идентифицированных соединений доля эфирсвязанных структур повышается, а доля структур, связанных сульфидными мостиками, снижается. Среди эфирсвязанных соединений А-450 появляются метил- и диметилфенилалканы (C<sub>16</sub>-C<sub>19</sub> и C<sub>17</sub>-C<sub>18</sub>) с различным положением фенильного заместителя,

нафталины (C<sub>0</sub>-C<sub>2</sub>), дифенилы (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>), метилвые эфиры *n*-алкановых кислот (C<sub>17</sub>, C<sub>19</sub>), диэтиловые эфиры 1,2-, 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновых кислот. Среди «серосвязанных» соединений дополнительно обнаружены только диметилвые эфиры 1,2-, 1,3- и 1,4-бензолдикарбоновых кислот и метилэтил- и диэтиловый эфиры 1,4-бензолдикарбоновой кислоты.

Особенности распределения и состава «связанных» фрагментов в А-300 и А-450 могут свидетельствовать о наличии в структуре асфальтенов тяжелой усинской нефти сульфидных и эфирных мостиков, различающихся по природе и располо-





**Рис. 2.** Масс-хроматограммы распределения *n*-алканов в продуктах деструкции С—S- и С—О-связей в молекулах исходных асфальтенов по иону  $m/z$  71.

жению. При начальной температуре термолиза в первую очередь происходит деструкция лабильных С—S- и С—О-связей (алкилсульфидных, сложноэфирных) периферийных структурных фрагментов. На это указывает, например, сходный качественный состав «связанных» соединений в продуктах химической деструкции А и А-300. При более жестких условиях термокрекинга в процесс разрушения вовлекаются мостики, сшивающие структурные фрагменты макромолекул между собой, а также отдельные ароматические кластеры нафтеноароматической системы. В образовании таких мостиков могут участвовать как лабильные С—S- и С—О-связи, так и более прочные С—О-связи простых эфиров и С—S-связи насыщенных и ароматических циклов. Из анализа состава соединений, идентифицированных в продуктах хемоллиза вторичных асфальтенов, следует, что особенностью А-300 является более широкий набор S-связанных фрагментов, а особенностью А-450 — более широкий набор фрагментов, связанных через кислород. Повышенное содержание серосвязанных фрагментов в А-300 может свидетельствовать о том, что в структуре асфальтенов усинской нефти доля периферийных фрагментов, содержащих алкилсульфидную группу, выше доли фрагментов, содержащих эфирную группу простых и сложных эфиров. В то же время более широкий набор эфирсвязанных соединений в продуктах хемоллиза А-450 может свидетельствовать о преоб-

ладании эфирных мостиков в структуре жесткого каркаса исходных асфальтенов. Такое предположение находится в соответствии с опубликованными данными [11], согласно которым алифатические сульфиды практически полностью распадаются при 450°C.

Можно также предположить, что находящиеся на периферии эфирсвязанные фрагменты в основном представлены сложными эфирами, а эфирсвязанные фрагменты каркаса асфальтенов — простыми эфирами. Такое предположение обусловлено различием в значениях энергии связи углерод-кислород в молекулах этих соединений. Согласно [24] в молекулах сложных эфиров энергия связи С—О имеет более низкие значения, чем энергия связи С—О в молекулах простых эфиров. Дополнительным подтверждением такого предположения являются результаты анализа газовой фазы и описание ИК-спектров вторичных асфальтенов, приведенные в работе [25]. С ростом температуры в составе газовой фазы образцов снижается содержание углекислого газа (с 92,44 до 4,62 мас. %), а в ИК-спектре А-450 появляется полоса поглощения при 1210 см<sup>-1</sup>, характерная для карбонильной группы простых эфиров.

Следует принять во внимание, что химическая деструкция приводит не только к разрушению ковалентных связей, но и к высвобождению соединений, захваченных в свободные пространства ароматического ядра асфальтенов в процессе его

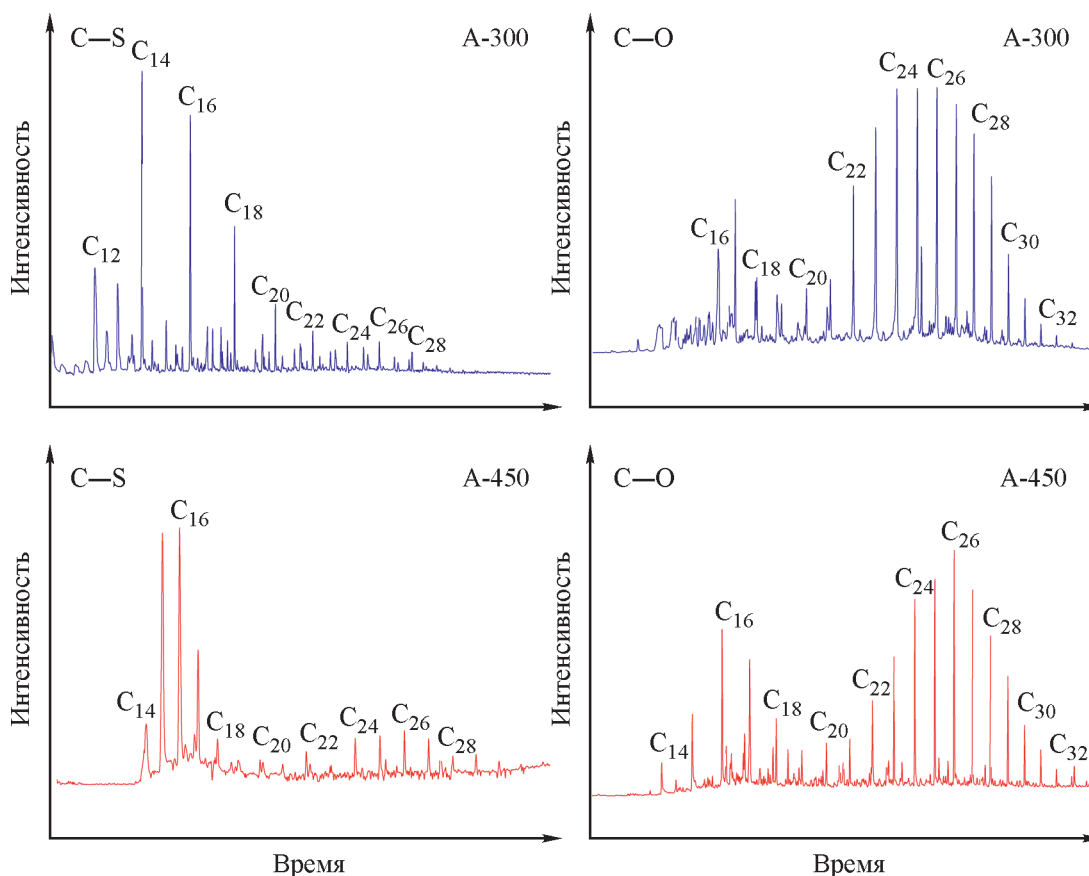
формирования [5, 23, 26] соответственно. Поэтому в составе продуктов хемолита, помимо ковалентно связанных фрагментов, могут присутствовать соединения, которые высвобождаются при разрушении ароматических ядер асфальтеновых агрегатов. Такое предположение подтверждается результатами распределения «связанных» *n*-алканов в исходных и вторичных асфальтенах (рис. 2, рис. 3).

Сравнительный анализ показывает, что характер молекулярно-массового распределения (ММР) эфирсвязанных *n*-алканов во вторичных асфальтенах заметно отличается от ММР эфирсвязанных *n*-алканов в исходных асфальтенах. Особенность их распределения заключается в появлении на масс-хроматограмме ярко выраженной области высокомолекулярных углеводородов (рис. 3). Сдвиг максимума ММР, вероятнее всего, обусловлен разрушением асфальтенового ядра в процессе термической деструкции и высвобождением захваченных им эфирсвязанных высокомолекулярных *n*-алканов. При этом процесс разрушения начинается уже в мягких условиях термолиза. В жестких условиях термолиза характер ММР эфирсвязанных высокомолекулярных *n*-алканов сохраняется. Снижение

интенсивности одноименных пиков может быть связано с крекингом образующихся продуктов. Наличие значительных количеств высокомолекулярных *n*-алканов установлено авторами работы [27] в составе окклюдированных соединений асфальтенов природного битума.

Таким образом, методом селективной химической деструкции изучен состав фрагментов, связанных сульфидными и эфирными мостиками в структуре асфальтенов тяжелой нефти и асфальтеновых компонентов, выделенных из жидких продуктов их термокрекинга при 300 и 450°C. Показано, что состав «связанных» фрагментов в молекулах вторичных асфальтенов отличается от состава продуктов разрушения мостиковых связей в молекулах исходного асфальтенового образца и зависит от температурных условий его конверсии. С ростом температуры процесса в составе продуктов деструкции вторичных асфальтенов возрастает доля «эфирсвязанных» структур и снижается доля структур, связанных сульфидными мостиками.

Сходный набор «связанных» соединений в структуре А и А-300 может свидетельствовать о том, что они являются периферийными фрагментами мо-



**Рис. 3.** Масс-хроматограммы распределения *n*-алканов в продуктах деструкции сульфидных (C—S) и эфирных (C—O) связей в молекулах вторичных асфальтенов (А-300 и А-450) по иону  $m/z$  71.

лекул исходного образца и связаны в их структуре через наименее термически устойчивые функциональные группы — сложноэфирные, дисульфидные и алкилсульфидные. Более жесткие условия термокрекинга приводят к разрушению мостиков, сшивающих структурные фрагменты макромолекул между собой, а также отдельные ароматические кластеры нафтеноароматической системы. В образовании таких мостиков участвуют более термически стойкие функциональные группы — С—О простых эфиров и С—S насыщенных и ароматических циклов.

Выявленные различия в распределении и составе «связанных» фрагментов в структуре исследуемых асфальтенов и продуктах их термического разложения можно рассматривать как дополнительное подтверждение наличия в молекулах асфальтенов сульфидных и эфирных мостиковых связей, которые различаются по химической природе и расположению. Присутствие эфиросвязанных высокомолекулярных *n*-алканов во вторичных асфальтенах, может свидетельствовать о том, что данные структуры адсорбированы/окклюдируются исходными асфальтенами и высвобождаются в процессе воздействия температуры.

Полученные данные о структурных изменениях асфальтеновых молекул под воздействием температуры могут быть использованы при модернизации существующих и разработке новых термодеструктивных процессов эффективной переработки тяжелого углеводородного сырья.

#### Финансирование исследования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации» (НИОКТР 121031200185-6)

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Благодарности

Авторы благодарят ст. науч. сотр. лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН П. Б. Кадычагова за анализ образцов методом GX-MS.

#### Информация об авторах

Чешкова Татьяна Викторовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7761-6968>

Гринько Андрей Алексеевич, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8597-8475>

Мин Пауса Сергеевна, д.х.н., глав.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>  
Сагаченко Татьяна Анатольевна, вед.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

#### Список литературы

1. Lyadov A. S., Petrukhina N. N. Extraction and processing of heavy oils — problems and prospects (review) // J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 12. P. 1683–1692. <https://doi.org/10.1134/S1070427218120029>
2. U.S. Energy Information Administration. Annual Energy Outlook 2018 with Projections to 2050; U.S. Department of Energy: Washington, DC. 2018.
3. Demirbas A. Asphaltene yields from five types of fuels via different methods // Energy Convers. Manage. 2002. V. 43. P. 1091–1097. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(01\)00085-1](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(01)00085-1)
4. Castro L. V., Vazquez F. Fractionation and characterization of Mexican crude oils // Energy Fuels. 2009. V. 23 N 3–4. P. 1603–16093. <https://doi.org/10.1021/ef8008508>
5. Pashigreva A. V., Klimov O. V., Bukhtiyarova G. A., Kochubey D. I., Prosvirin I. P., Chesalov Yu. A., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface // Catal. Today. 2010. V. 150. N 3–4. P. 164–170. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.08.021>
6. Хаджиев С. Н., Шнурт М. Я. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. М.: Наука, 2012. 222 с.
7. Liu D., Li Z. T., Fu Y., Zhang Y. H., Gao P., Dai C. L., Zheng K. Y. Investigation on asphaltene structures during Venezuela heavy oil hydrocracking under various hydrogen pressures // Energy Fuels. 2013. V. 27. N 7. P. 3692–3698. <https://doi.org/10.1021/ef4003999>
8. Li P., Zong Z. M., Li Z. K., Wang Y. G., Liu F. J., Wei X. Y. Characterization of basic heteroatom-containing organic compounds in liquefaction residue from Shenmu-fugu subbituminous coal by positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // Fuel Process. Technol. 2015. V. 132. P. 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.12.026>
9. Chen X. B., Liu Y. B., Li S. J., Feng X., Shan H. H., Yang C. H. Structure and composition changes of nitrogen compounds during the catalytic cracking process and their deactivating effect on catalysts // Energy Fuels. 2017. V. 31. N 4. P. 3659–3668. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b03230>
10. Дмитриев Д. Е., Головки А. К. Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей // Нефтехимия. 2010. Т. 50. N 2. С. 118–125 [Dmitriev D. E., Golovko A. K. Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils. // Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. N 2. P. 106–113. <https://doi.org/10.1134/S09651/544110020040>].

11. *Гринько А. А., Головка А. К.* Термолиз нефтяных асфальтенов и их фракций // *Нефтехимия*. 2014. Т. 54. N 1. С. 43–47. <https://doi.org/10.7868/S0028242113040059> [*Grinko A. A., Golovko A. K.* Thermolysis. of petroleum asphaltenes and their fractions // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. N 1. P. 42–47. <https://doi.org/10.1134/S0965544113040051>].
12. *Kapadia P. R., Kallos M. S., Gates I. D.* A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca Bitumen // *Fuel Process. Technol.* 2015. V. 131. P. 270–289. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.11.027>
13. *Barneto A. G., Carmona J. A., Garrido M. J. F.* Thermogravimetric Assessment of Thermal Degradation in Asphaltenes // *Thermochim. Acta*. 2016. V. 627–629. P. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.004>
14. *Al-Attas T. A., Ali S. A., Zahir Md. H., Xiong Q., Al-Bogami S. A., Malaibari Z. O., Razzak S. A., Hossain M. M.* Recent advances in heavy oil upgrading using dispersed catalysts // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 9. P. 7917–7949. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01532>
15. *Свриденко Н. Н., Кривцов Е. Б., Головка А. К.* Изменение структуры молекул смол и асфальтенов природного битума в процессе термкрекинга // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2018. Т. 26. N 2. С. 193–201. <http://dx.doi.org/10.15372/KhUR20180210> [*Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K.* Changes in the structure of molecules of resins and asphaltenes of natural bitumen in the process of thermal cracking // *Chem. Sustain. Development*. 2018. V. 26. P. 193–201].
16. *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 C-5-isolated asphaltene // *Fuel*. 2019. V. 235. P. 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.035>
17. *Ancheyta J., Centeno G., Trejo F.* Effects of catalyst properties on asphaltenes composition during hydroteating of heavy oils. // *Pet. Sci. Technol.* 2004. V. 22. P. 219–225. <https://doi.org/10.1081/LFT-120028534>
18. *Gauthier T., Danial-Fortain P., Merdrignac I., Guibard I., Quoineaud A.* Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues // *Catal. Today*. 2008. V. 130. P. 429–438. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.005>
19. *Chacón-Patiño M. L., BlankopTirado C., Orrego-Ruiz J. A., Gomez-Escudero A., Combariza M. Y.* tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2015. V. 29. N 10. P. 6330–6341. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01510>
20. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strauaz O. P.* Molecular structure of Athabasca asphaltene: sulfide, ether, and ester linkages // *Energy Fuels*. 1997. V. 11. N 5. P. 1171–1187. <https://doi.org/10.1021/ef970027c>
21. *Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E. M., Strauaz O. P.* Chemical structure and biomarker content of jinghan asphaltenes and kerogens // *Energy Fuels*. 1999. V. 13. N 1. P. 248–265. <https://doi.org/10.1021/ef9802532/>
22. *Сергун В. П., Чешкова Т. В., Сагаченко Т. А., Мин Р. С.* Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. N 1. С. 13. <https://doi.org/10.7868/S0028242115040103> [*Sergun V. P., Cheshkova T. V., Sagachenko T. A., Min R. S.* Structural units with sulfur and ether/ester bonds in molecules of high- and low-molecular-weight asphaltenes of usa heavy oil // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. N 1. P. 10–15. <https://doi.org/10.1134/S0965544115060109>].
23. *Cheshkova T. V., Sergun V. P., Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S.* Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 9. P. 7971–7982. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00285>
24. *Гринько А. А., Головка А. К.* Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2011. Т. 19. N 3. С. 327–334
25. *Antipenko V. R., Grinko A. A., Golovko A. K., Melenevsky V. N.* Comparative characteristics of insoluble products of autoclave thermolysis of resins and asphaltenes of Usinsk oil // *Bul. Tomsk Polytech. Univ.-Geo Assets Eng.* 2018. V. 329. N 6. P. 106–117. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/04/3155>
26. *Mullins O. C., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A. E., Barre L., Andrews A. B., Ruiz-Morales Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowitz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R. M., Edwards J., Zare R. N.* Advances in asphaltene science and the yen-mullins model // *Energy Fuels*. 2012. V. 26. N 7. P. 3986–4003. <https://doi.org/10.1021/ef300185p>
27. *Ganeeva Y. M., Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Yusupova T. N.* Features of the composition of compounds trapped in asphaltenes of oils and bitumens of the bavly oil field // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. N 3. P. 2493–2505. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03022>