

УДК 665.6–405: (543.2+543.4+543.57+543.54+543.51)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НЕРАСТВОРИМЫХ ПРОДУКТОВ АВТОКЛАВНОГО ТЕРМОЛИЗА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ УСИНСКОЙ НЕФТИ

Антипенко Владимир Родионович¹,
avr@ipc.tsc.ru

Гринько Андрей Алексеевич²,
grinko@tpu.ru

Головко Анатолий Кузьмич¹,
Golovko@ipc.tsc.ru

Меленевский Василий Николаевич³,
vmelenevsky@yandex.ru

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

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

³ Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, 3.

Актуальность исследования обусловлена тем, что термическая деструкция является одним из самых распространенных процессов переработки нефтяных остатков, тяжелых нефтей и природных битумов. Использование таких технологий приводит не только к новообразованию дистиллятных фракций за счет деструкции высокомолекулярных компонентов сырья, но всегда сопровождается образованием нерастворимых в нефтяной среде продуктов карбонизации, обычно называемых коксом. Некоторые процессы переработки нефти целенаправленно используются для получения кокса. Считается, что основными коксогенами являются смолисто-асфальтеновые вещества. Различные варианты термической деструкции смол и асфальтенов широко используются для изучения их молекулярного строения. Изучение состава и свойств нерастворимых продуктов, образовавшихся при термическом воздействии на смолисто-асфальтеновые вещества, позволит получить информацию о путях их образования. Природа нерастворимых продуктов термодеструкции смол и асфальтенов при относительно низких температурах (160...250 °С) практически не изучена.

Цель исследования: сравнительная характеристика состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных при разных температурах автоклавного термоллиза смол и асфальтенов усинской нефти в инертной атмосфере.

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

Методы: автоклавный термоллиз в атмосфере аргона, экстракция, анализ элементного состава, ИК- и КР-спектроскопия, пиролитический анализ в варианте «Rock-Eval», флэш-пиролиз (600 °С, 20 с) с анализом летучих продуктов в режиме «on-line» методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

Результаты. Представлены результаты изучения нерастворимых продуктов, полученных при автоклавном термоллизе смол и асфальтенов нефти Усинского месторождения в атмосфере аргона и температурах 160...650 °С. Нерастворимые в хлороформе продукты термоллиза, полученные с высоким выходом из смол тяжелой высокосернистой усинской нефти при 250 °С, существенно отличаются от нерастворимых продуктов, полученных из смол и асфальтенов при 450 и 650 °С. По элементному составу, ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния, результатам пиролитического анализа в режиме Rock Eval и «on line» флэш-пиролиза (600 °С, 20 с) они соответствуют «асфальтеноподобным» веществам. Их образование, по-видимому, обусловлено разрывом при 250 °С наиболее лабильных S–S или C–S связей в молекулах смол с генерацией и последующей рекомбинацией макрорадикалов. Термодеструкция этих веществ при более высоких температурах (450 и 650 °С) сопровождается образованием более карбонизированных коксообразных продуктов.

Ключевые слова:

Усинская нефть, смолы, асфальтены, автоклавный термоллиз, нерастворимые продукты, выделение, анализ.

Введение

Термическое воздействие на тяжелые высокосмолистые нефти, нефтяные остатки, природные битумы приводит не только к образованию дополнительного количества дистиллятных фракций за счет деструкции высокомолекулярных компонентов (смол и асфальтенов). В то же время оно всегда сопровождается образованием нерастворимых в нефтяной среде и ароматических растворителях

продуктов карбонизации, обычно называемых коксом. Причем некоторые процессы термической переработки нефти целенаправленно используются для получения кокса [1, 2]. Считается, что основными коксогенами являются смолисто-асфальтеновые вещества (САВ). Изучение состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных при термическом воздействии на САВ позволит получить информацию о путях их образования. Экс-

перименты по термолитическому разложению САВ проводятся в растворах и в массе, как правило, при температурах от 300–350 до 600 °С [3–25]. Хотя было известно, что выделенные из нефти асфальтены или их фракции «плавятся» с разложением при более низких температурах (от 160 до 300 °С) [26]. Установлено [27], что процессы изменения структуры смол и асфальтенов наблюдаются уже при относительно «мягком» термическом воздействии. Показано [9], что образование нерастворимых продуктов при термолитическом разложении асфальтенов в токе инертного газа начинается уже при температурах около 200 °С. Если в [3, 4] информация о нерастворимых продуктах была ограничена только их выходом на исходный объект и элементным анализом, то в более поздних публикациях [5–25] использовался широкий набор инструментальных методов исследования.

В работах [28–32] показано, что при термическом разложении смол и асфальтенов нефти Усинского месторождения в автоклаве в атмосфере аргона при температурах 160...650 °С образуется набор продуктов, включающий газы, масла, смолы, асфальтены и нерастворимые в хлороформе и горячем бензоле продукты, условно названные нами коксом. Особенности состава ароматических углеводородов и сероорганических соединений масел, полученных из смол и асфальтенов при различных температурах, описаны в [29–31]. Были также охарактеризованы так называемые «вторичные» смолы и асфальтены, выделенные из жидких продуктов термолитического разложения [28, 32]. Информация о нерастворимых продуктах термолитического разложения сводилась к их выходу на исходный объект.

Целью данной работы является сравнительная характеристика состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных при разных температурах автоклавного термолитического разложения смол и асфальтенов усинской нефти в инертной атмосфере.

Экспериментальная часть

Термолитическое разложение смол (СО) и асфальтенов (А0) усинской нефти проводили в течение 1 ч в стальном реакторе объемом 12 см³ в атмосфере аргона при температурах 160, 200, 250, 300, 450, 650 °С. По окончании процесса реактор охлаждали проточной водой. Из реактора отбирали газ. Затем реактор вскрывали, мальтены из продуктов термолитического разложения экстрагировали гексаном, асфальтены хлороформом. Нерастворимый остаток именовали коксом.

Нерастворимые продукты термолитического разложения были взвешены и охарактеризованы методами элементного анализа, ИК- и КР-спектроскопии, термолитического анализа в варианте «Rock-Eval» и сочетания флэш-пиролиза (600 °С, 20 с) с анализом летучих продуктов в режиме «on-line» методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС). ИК-спектры регистрировали с помощью ИК-Фурье спектрометра «NICOLET 5700» в области 400...4000 см⁻¹. Образцы кокса смешивали с КВг в соотношении кокс/бромид калия 2/300 (мг/мг) и прессовали в таблетки. Дальнейшую об-

работку ИК-спектров проводили с использованием программного обеспечения «OMNIC 7.2» Thermo Nicolet Corporation. Спектры КР света регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 с Rampan модулем. Длина волны возбуждающего лазера 1064 нм. Спектры измеряли с разрешением 4 см⁻¹ и количеством сканов 2400.

Термолитический анализ в варианте «Rock Eval» [33] проводили на пиролизаторе SR Analyzer™ (Humble Instruments & Services, Inc.) с использованием следующей температурной программы нагрева: изотерма (150 °С) в течение 3 мин, затем линейный нагрев со скоростью 25 °С/мин до 580 °С и выдержка при этой температуре в течение 1 мин.

Флэш-пиролиз всех образцов проводили при 600 °С в течение 20 с. Используемая температура соответствует по данным «Rock-Eval»-анализа завершению термической деструкции образца. Образцы загружали в кварцевую трубочку диаметром 2 мм, находящуюся внутри спирали из платиновой проволоки. Термолитическая ячейка (CDS 1500, Valved interface) присоединялась непосредственно к инжектору газового хроматографа, что позволяло проводить анализ летучих продуктов в режиме «on-line». Условия ГХ-МС-анализа летучих продуктов подробно описаны в [34]. Сбор и обработку данных в режиме SCAN производили с помощью программы ChemStation. Оценку относительного содержания различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза проводили на основе определения суммарной площади идентифицированных пиков различных типов соединений в их масс-хроматограммах.

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, выход кокса (КА) из асфальтенов в интервале температур термолитического разложения 160...300 °С незначителен и резко возрастает только при 450 и 650 °С. Для смол характерна совершенно другая картина: образование кокса (КС) с достаточно высоким выходом наблюдается уже при температурах 160...300 °С. Так же как и для асфальтенов, выход резко возрастает при 450 и 650 °С. В обоих случаях эффект резкого увеличения выхода кокса наблюдается при температурах, которые по данным термолитического анализа этих образцов [32, 34] соответствуют максимальной скорости разложения образца (450 °С) и температуре завершения его деструкции (650 °С). Причины высокого выхода кокса из смол при явно более низких температурах (160...300 °С) могут быть выяснены при изучении его состава и свойств.

По результатам элементного анализа атомные отношения (Н/С)_{ат} и (S/С)_{ат} для нерастворимых продуктов практически всегда ниже, чем в исходных СО (1,35), (0,42) и А0 (0,96), (0,60). Они постепенно снижаются с увеличением температуры термолитического разложения, достигая минимальных значений для образцов кокса, полученных при 650 °С. При этом КС250 близки по (Н/С)_{ат}=1,06 к асфальтенам (0,96). Образцы кокса, полученные из смол и асфальтенов при 650 °С

(КС650, КА650), близки между собой по $(H/C)_{ат}=(0,29; 0,28)$ и $(S/C)_{ат}=(0,18; 0,23)$.

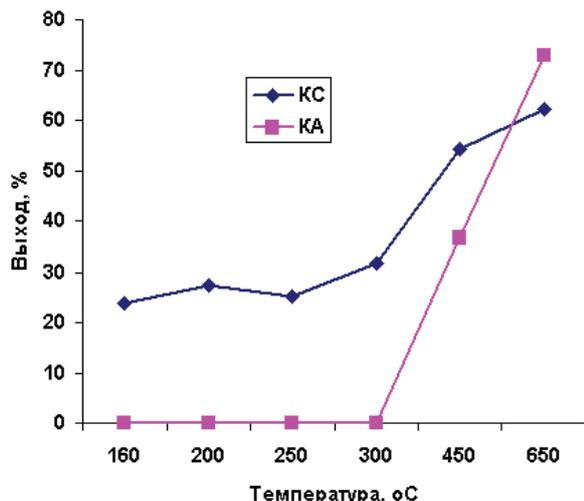


Рис. 1. Выход нерастворимых продуктов при термолите смол и асфальтенов при различных температурах

Fig. 1. Yield of insoluble products at resin and asphaltene thermolysis at various temperatures

Явно более высокое отношение $(S/C)_{ат}$ в КА450 (1,25) по сравнению с КС450 (0,37) может быть обусловлено балансом относительного содержания в исходных С0 и А0 различных типов сернистых соединений, имеющих по данным [35] различную термическую устойчивость. В самом деле, наименее термически устойчивыми являются алифатические сульфиды. Такие соединения практически полностью распадаются при 450 °С. Соединения, содержащие атом серы в цикле (тиацикланы), устойчивы вплоть до 650 °С. Ароматические серосодержащие соединения (бензотиофен, дибензотиофен, нафтобензотиофены и др.) являются самыми термически стойкими: тиофен стабилен до 800 °С, бензотиофен и дибензотиофен являются еще более стабильными. Как видно из данных в табл. 1, в исходных смолах преобладает алкилсульфидная сера, а в исходных асфальтенах – тиациклановая. Поэтому в КС450 $(S/C)_{ат}$ ниже, чем в С0, а в КА450 выше, чем в А0. Для образцов кокса, полученных при 650 °С, $(S/C)_{ат}$ имеет близкое минимальное значение, так как определяется только относительным содержанием ароматической (тиофеновой) серы.

Таблица 1. Содержание различных типов серы в САВ усинской нефти, % отн.

Table 1. Contents of various types of sulfur in the resin-asphaltene substances (RAS) from the Usinskaya oil, % rel.

Образец Sample	Алкилсульфидная Alkylsulfide	Тиациклановая Thiacyclane	Ароматическая Aromatic
С0	53,54	17,35	29,12
А0	25,80	42,20	32,00

Методика определения относительного содержания различных типов серы представлена в [32].

Procedure for determining the relative contents of different types of sulfur is described in [32].

ИК-спектры изученных образцов заметно отличаются. Показано, что только нерастворимые продукты, полученные из смол при 250 °С (КС250), содержат в ИК-спектрах полосы валентных и деформационных колебаний С–Н связей в алифатических структурных фрагментах (2800...3000, 1370, 1450, 720 см⁻¹), наряду с полосами, соответствующими наличию в образце ароматических (3050, 1615, 870, 807, 744 см⁻¹) и кислородсодержащих (3430, 1690 см⁻¹) структурных фрагментов [36, 37]. В ИК-спектрах нерастворимых продуктов, полученных при температурах 450 и 650 °С (КС450, КА450, КС650, КА650), полосы валентных и деформационных колебаний С–Н связей в алифатических структурных фрагментах отсутствуют. Это находится в соответствии со значением атомного отношения Н/С (см. выше), которое резко снижается при увеличении температуры термолита, что позволяет определить продукты, полученные при 450 и 650 °С, как более карбонизированные.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) достаточно широко используется для изучения особенностей строения углеродных материалов [38–41] и тяжелых нефтяных фракций [42]. Основное внимание при этом уделяется наличию и соотношению интенсивности полос в области 1350 и 1580 см⁻¹, именуемых D и G-полоса, соответственно. Считается, что для идеально чистого монокристаллического (высокоупорядоченного) графита характерно наличие только G-полосы. Появление и увеличение относительной интенсивности полосы D отражает увеличение степени разупорядоченности в углеродном материале. Среди изученных нами образцов наличие полос D и G характерно для нерастворимых продуктов, полученных из смол и асфальтенов при 450 и 650 °С. КС250 проявляет флуоресценцию в условиях регистрации КР-спектра, что дает основание отнести его к асфальтеноподобным веществам [42]. Известно, что применение спектроскопии КР для характеристики тяжелых и остаточных фракций нефтей, обогащенных САВ, неэффективно из-за сильного флуоресцентного фона.

Пиролитический анализ, в том числе в варианте Rock Eval, широко применяется для характеристики нерастворимого органического вещества осадочных пород [18, 19, 23, 32–34, 43–47], битумидов и их смолисто-асфальтеновых компонентов. Считается, что до температуры 250...300 °С выделяются органические соединения, присутствующие в образце в свободном, адсорбированном или связанном лабильными химическими связями состоянии (пик S1). При температурах от 300 до 650 °С происходит термическая деструкция органического вещества (пик S2).

Из пирогамм образцов кокса, полученных при термолите смол и асфальтенов, (рис. 2), видно, что для всех образцов, аналогично исходным смолам и асфальтенам [32, 34], характерно наличие пика в низкотемпературной области (150...200 °С), указывающего на наличие в них низкомолекулярных ор-

ганических соединений. Что, в свою очередь, указывает на захват низкомолекулярных продуктов термоллиза в нерастворимый продукт термоллиза при формировании его структуры. Наличие в структуре кокса жидких включений соответствует существующим представлениям о нем как о дисперсной системе [1]. Образование структур «масло в коксе» наблюдалось в [48] при крекинге асфальтенов при 430 °С, что обусловлено инверсией фаз среди продуктов термоллиза. По мнению авторов [48], при увеличении объема фазы кокса вероятность инверсии фаз возрастает. Содержание таких соединений, как следует из табл. 2, во всех образцах невелико и за исключением КС250 соизмеримо с выходом летучих продуктов, образующихся при более высоких температурах (250...600 °С) пиролитического анализа.

Таблица 2. Результаты Rock-Eval анализа исходных образцов и нерастворимых продуктов их термоллиза при различных температурах

Table 2. Data of Rock-Eval analysis of the initial samples and insoluble products of their thermolysis at different temperatures

Образец/Sample	S1, мг/г/mg/g	S2, мг/г/mg/g	T _{max} , °С
С0	60,0	730,0	428
А0	20,0	315,0	438
КС250	4,7	346,6	434
КС450	6,4	7,7	300, >580
КА450	1,3	4,2	300, >580
КС650	0,4	0,8	295, 408
КА650	0,3	0,5	295, 408

S1 – выход летучих органических соединений при 150...250 °С; S2 – выход летучих продуктов термической деструкции образца при 250...600 °С; T_{max} – температуры максимальной скорости разложения образца.

S1 is the yield of volatile organic compounds at 150...250 °С; S2 is the yield of volatile products of thermal destruction of the sample at 250...600 °С; T_{max} are the temperatures of the maximum decomposition rate of the sample.

Пирограммы кокса, полученного из смол и асфальтенов при одинаковой температуре (450 или 650 °С), схожи между собой. В пирограммах КС650 и КА650 кроме упомянутого выше пика в области 150–200 °С присутствуют два пика в области 295 и 408 °С. В КС450 и КА450 кроме низкотемпературного пика присутствует пик в области 300 °С. Восходящий характер пирограммы указанных образцов в области температур выше 500 °С свидетельствует о том, что в составе КС450 и КА450 содержатся высококонденсированные структуры с T_{max}, превышающей максимальную температуру анализа (580 °С) [46]. Для КС250 кроме низкотемпературного пика присутствует только один интенсивный пик в области 434 °С, что очень похоже на поведение в условиях Rock Eval анализа неразделенных асфальтенов и смол усинской нефти, а также их отдельных фракций [32, 34].

Как видно на рис. 2 и в табл. 2, по результатам пиролитического анализа образец КС250 явно выпадает из общего ряда. Как и другие образцы кок-

са, он содержит низкомолекулярные соединения, присутствующие в образце в свободном или адсорбированном состоянии (пик в низкотемпературной области пирограммы на рис. 2). Но в отличие от них при более высоких температурах генерирует в сотни раз больше летучих продуктов деструкции. При сравнении параметров пиролитического анализа образцов в табл. 2 можно сделать вывод, что КС250 по своему генерационному потенциалу и T_{max} близок к асфальтенам А0, хотя получен из смол при 250 °С.

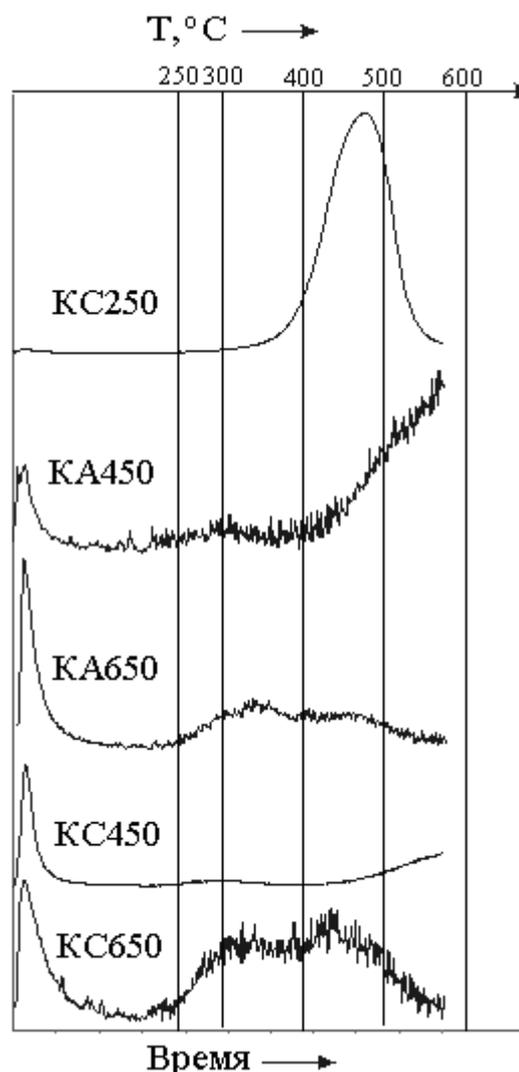


Рис. 2. Rock-Eval пирограммы нерастворимых продуктов термоллиза смол и асфальтенов, полученных при различных температурах

Fig. 2. Rock-Eval pyrograms of insoluble products of resin and asphaltene thermolysis obtained at different temperatures

Высокий по сравнению с другими образцами генерационный потенциал КС250 позволил нам методом ГХ-МС проанализировать состав летучих продуктов его флэш-пиролиза и сопоставить его с составом летучих продуктов флэш-пиролиза исходного образца смол (С0) и образца, имеющего близкие значения параметров пиролитического

анализа (А0). Результаты анализа летучих продуктов смол, асфальтенов усинской нефти, а также их отдельных фракций ранее были представлены в [34]. Относительное содержание различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза смол, асфальтенов усинской нефти и полученного из смол кокса приведено в табл. 3.

Как видно в табл. 3, летучие продукты флэш-пиролиза КС250 содержат полный набор соединений, характерный для летучих продуктов флэш-пиролиза асфальтенов и смол [34]. Среди них преобладают соединения алифатического характера – алканы и алкены. В сумме с алкилбензолами они составляют ~85–90 % от идентифицированных соединений. Содержание соединений ароматического характера уменьшается с увеличением числа конденсированных колец в их молекулах.

Таблица 3. Относительное содержание (% на сумму идентифицированных) различных типов соединений в летучих продуктах флэш-пиролиза смол, асфальтенов усинской нефти и полученного из смол нерастворимого продукта

Table 3. Relative contents (% on the sum of identified) of different types of compounds in volatile products of flash pyrolysis of resins, asphaltenes from the Usinskaya oil and resin-derived insoluble product

Образец Sample	Алканы Alkanes	Алкены Alkenes	АЦГ/АЧ AlC/ACh	(Г+Х) (H+Ch)	(Ст+Пр) (St+Pr)	АБ/АВ AB/AB	Н/Н N/N	(Ф+А) (P+A)	БТ/(ВТ) BT/(BT)	ДБТ (DBT)
С0	29,2	38,1	1,8	0,2	0,1	22,8	2,3	0,8	4,0	0,8
КС250	30,7	24,6	1,0	0,2	0,3	29,4	3,8	1,5	7,4	1,1
А0	34,9	36,0	1,5	0,1	0,2	20,2	2,0	0,8	3,6	0,8

АЦГ – алкилциклогексаны; (Г+Х) – гопаны+хейлантаны; (Ст+Пр) – стераны+прегнаны; АБ – сумма моно-, би-, три- и тетразамещенных бензолов; Н – сумма нафталинов; (Ф+А) – сумма фенантронов и антраценов; БТ – сумма моно-, би- и тризамещенных бензотиофенов; ДБТ – дибензотиофены.

АЧН – alkylcyclohexanes; (H+Ch) – hopanes+cheilanthanes; (St+Pr) – steranes+pregnanes; AB – sum of mono-, bi-, tri- and tetrasubstituted benzenes; N – sum of naphthalenes; (P+A) – sum of phenanthrenes and anthracenes; BT – sum of mono-, bi- and trisubstituted benzothiophenes; DBT – dibenzothiophenes.

Тем не менее летучие продукты флэш-пиролиза КС250 отличаются от летучих продуктов флэш-пиролиза А0 и С0 относительным содержанием таких идентифицированных типов соединений, как алкены и сумма алканов и алкенов (их заметно меньше) и ароматических структур, в том числе серосодержащих (их заметно больше). Это означает, что резерв для образования перечисленных структур в одном случае уменьшается (алканы, алкены), а в другом – увеличивается (ароматические соединения). В частности, это может быть обусловлено уменьшением алифатичности «асфальтеноподобных» КС250 при разрыве сульфидных мостиков, содержащихся в периферийных заместителях молекул исходных смол. Алифатические структурные фрагменты смол, содержащие сульфидную серу, в условиях низкотемпературного термолита по реакции $RCH_2CH_2-S-K \rightarrow RCH=CH_2+HS-K$ (где К – конден-

сированный ароматический блок молекулы) должны изменять свою первоначальную структуру, превращаясь в олефины, а в ароматическом структурном блоке исходной молекулы должна появиться тиольная группа. Такой механизм образования термогенных α -олефинов, идентифицированных в нефтях и экстрактах осадочных пород, был предложен в работе [49]. Взаимосвязь относительного содержания сульфидной серы во фракциях смол и асфальтенов усинской нефти и содержания алкенов в летучих продуктах их флэш-пиролиза была установлена в [34]. Как установлено в работе [50], для асфальтенов скорость их крекинга коррелирует с содержанием алифатической сульфидной серы, а выход кокса – с их ароматичностью.

Как показано ниже, отличия между КС250, А0 и С0 наблюдаются не только по относительному содержанию упомянутых типов соединений, но и по групповому и индивидуальному составу однотипных соединений, полученных при флэш-пиролизе этих трех образцов. В частности (рис. 3), в случае КС250 максимум молекулярно-массового распределения алканов сдвигается в область низких молекулярных масс (от 11–13 до 9–11). Среди гопанов отсутствуют ненасыщенные структуры (гопены состава C_{27} и C_{30}), существенно возросло относительное содержание гопана состава C_{27} . Можно предположить, что при флэш-пиролизе смол и асфальтенов гопены, подобно α -олефинам, образуются при разрыве С–S связи в алкилсульфидной цепи, связывающей пентациклический нафтеновый фрагмент с другими фрагментами их молекул. Разрыв сульфидных мостиков в условиях низкотемпературного термолита смол исключает этот маршрут образования гопенов из КС250 при его флэш-пиролизе и также приводит к резкому увеличению относительного содержания гопана состава C_{27} .

Как видно на рис. 4, в летучих продуктах флэш-пиролиза А0 и С0 основное содержание в составе моноциклических ароматических углеводородов – производных бензола – приходится на одинаковый набор соединений состава C_7-C_{11} с явным преобладанием 1,2,3,4-тетраметилбензола (C_{10}), являющегося основным продуктом термической деструкции высокомолекулярных гомологов 1-алкил-2,3,6-триметилбензола [51]. Реконструкция масс-хроматограмм отдельно по характеристическим ионам с m/z 91, 105, 119 и 133 свидетельствует также о наличии среди н-алкилбензолов, алкилтолуолов, алкилсилолов и алкилтриметилбензолов гомологов вплоть до $C_{20}-C_{25}$ в малых концентрациях. Преобладание низкомолекулярных гомологов алкилбензолов в летучих продуктах флэш-пиролиза изученных САВ и КС250, скорее всего, обусловлено более глубоким (дальнейшим) крекингом алкилбензолов, образующихся при разрыве алкильных цепей, связывающих бензольное кольцо с другими структурными фрагментами в молекулах САВ и в структуре КС250 с преимущественным разрывом С–С-связи в β -положении.

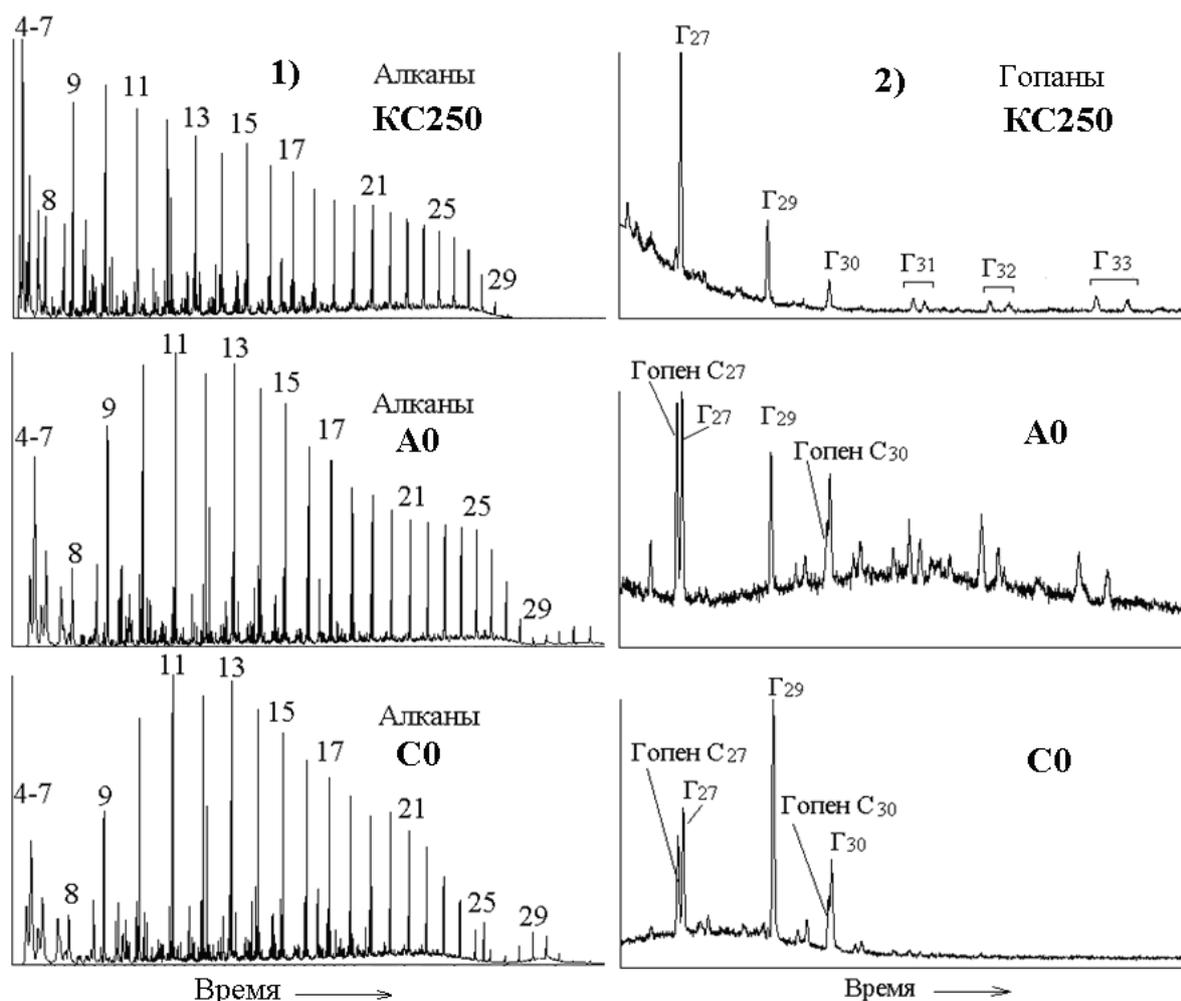


Рис. 3. Масс-хроматограммы летучих продуктов флэш-пиролиза KC250, A0, C0 по характеристическим ионам: 1) алканов (m/z 57); 2) гопанов (m/z 191)

Fig. 3. Mass chromatograms of volatile products of KC250, A0 and C0 flash pyrolysis by characteristic ions of: 1) alkanes (m/z 57); 2) hopanes (m/z 191)

В ряду C0, A0, KC250 наблюдается резкое увеличение доли низкомолекулярных (C_7 – C_9) гомологов моноциклических ароматических углеводородов – производных бензола (рис. 4).

Обратная картина характерна для би- и трициклических ароматических углеводородов (рис. 4), а также дибензотиофенов. Заметных отличий в составе бензотиофенов не наблюдается.

Совокупность данных об особенностях состава и свойств нерастворимых продуктов, полученных из асфальтенов и смол в процессе их автоклавного термоллиза при различных температурах, позволяет высказать предположения об их природе. Достаточно очевидно, что все нерастворимые продукты, полученные при термоллизе смол и асфальтенов при 450 и 650 °С, близки по своему составу и свойствам к коксу. У них низкое атомное отношение Н/С (0,59; 0,29 и 0,78; 0,28 для продуктов, полученных из смол и асфальтенов, соответственно). В ИК-спектрах этих продуктов отсутствуют полосы, соответствующие валентным и деформацион-

ным колебаниям С–Н связей в алифатических структурных фрагментах. Спектры комбинационного рассеяния этих продуктов содержат полосы, характерные для углеродных материалов с высокой степенью разупорядоченности. Их пиролитический анализ в варианте Rock Eval свидетельствует о низком нефтегенерационном потенциале, то есть способности генерировать летучие органические вещества при пиролизе.

В то же время нерастворимый продукт, полученный при термоллизе смол при 250 °С, по всем перечисленным выше показателям состава и свойств нельзя отнести к коксу. У него близкое к смолам и асфальтенам атомное отношение Н/С (1,06). Его ИК-спектр похож на ИК-спектр асфальтенов усинской нефти. Спектр комбинационного рассеяния KC250 невозможно зарегистрировать из-за сильного флуоресцентного фона.

При термической деструкции в условиях пиролитического анализа в варианте Rock Eval KC250 по сравнению с коксами, полученными из

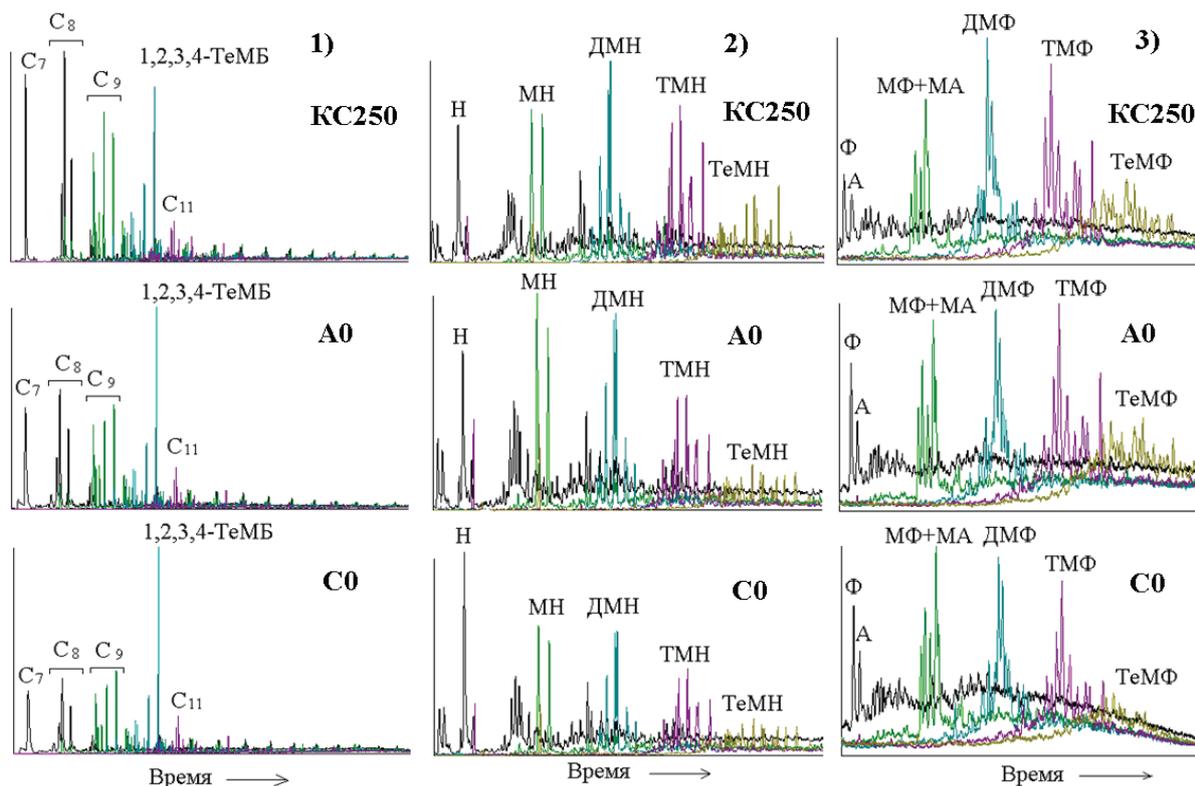


Рис. 4. Масс-хроматограммы летучих продуктов флэш-пиролиза KC250, A0, C0 по характеристическим ионам: 1) алкилбензолов: m/z 91+92 (черный), 105+106 (зеленый), 119+120 (синий), 133+134 (фиолетовый); 2) нафталинов (m/z 128+142+156+170+184); 3) фенантронов (m/z 178+192+206+220+234)

Fig. 4. Mass chromatograms of volatile products of KC250, A0 and C0 flash pyrolysis by characteristic ions of: 1) alkylbenzenes: m/z 91+92 (black), 105+106 (green), 119+120 (blue), 133+134 (violet); 2) naphthalenes (m/z 128+142+156+170+184); 3) phenanthrenes (m/z 178+192+206+220+234)

САВ усинской нефти при 450 и 650 °С, генерирует в сотни раз больше летучих органических продуктов. При сравнении параметров пиролизического анализа образцов установлено, что KC250 по своему генерационному потенциалу и T_{max} близок к асфальтену, выделенным из усинской нефти. Поэтому KC250 можно рассматривать как «асфальтеноподобные» вещества, образование которых происходит на низкотемпературной стадии термолитического разложения смол путем разрыва наиболее лабильных S–S или C–S связей в их молекулах. Наличие связанных через сульфидные мостики фрагментов в молекулах САВ, в том числе в САВ усинской нефти, доказано в многочисленных работах [52–59]. Отрыв этих структурных фрагментов, находящихся, скорее всего, на периферии конденсированного ароматического или нафтеноароматического структурного блока молекул смол, объясняет наличие среди продуктов низкотемпературного термолитического разложения масел (5,22 %). Сульфидный мостик может находиться и в полиметиленовой цепи, связывающей структурные блоки молекул между собой. Образовавшиеся при низкотемпературном термолитическом разложении макрорадикалы либо стабилизируются при взаимодействии с водородным или низкомолекулярным алифатическим радикалами, образуя вторичные смолы

(62,88 %), либо рекомбинируют между собой, что приводит к образованию, в зависимости от баланса в них ароматических и алифатических структурных фрагментов, асфальтенов (5,49 %) и «асфальтеноподобных» нерастворимых продуктов (25,17 %). Рекомбинация наименее активных радикалов, образующихся при деструкции исходных смол, рассматривалась в [3] как один из механизмов образования асфальтенов или «асфальтеноподобных» веществ. На существенную роль реакций макрорадикалов в образовании нерастворимых продуктов при термолитическом разложении смол и асфальтенов указывалось в работах [18–20, 60]. Термодеструкция САВ при более высоких температурах (450 и 650 °С) сопровождается разрывом более устойчивых C–O и C–C связей в алифатических и нафтеновых фрагментах, что ведет к резкому увеличению ароматичности их молекул и образованию более карбонизированных коксообразных продуктов.

Заключение

Нерастворимые в горячем бензоле и хлороформе продукты автоклавного термолитического разложения в атмосфере аргона, полученные с высоким выходом из смол тяжелой высокосернистой усинской нефти при 250 °С, существенно отличаются от нерастворимых

продуктов, полученных из смол и асфальтенов при 450 и 650 °С. По элементному составу, ИК-спектрам и спектрам комбинационного рассеяния, результатам пиролитического анализа в режиме Rock Eval и «on line» флэш-пиролиза (600 °С, 20 с) они соответствуют «асфальтеноподобным» веществам, образование которых, по-видимому, об-

условлено разрывом при 250 °С наиболее лабильных S–S или C–S связей в смолах с генерацией макрорадикалов и последующей их рекомбинацией. Дальнейшая термодеструкция этих веществ при более высоких температурах (450 и 650 °С) сопровождается образованием более карбонизированных коксообразных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сюняев З.И. Производство, обогащение и применение нефтяного кокса. – М.: Химия, 1973. – 295 с.
2. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор) // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 3–12.
3. Магарил Р.З., Аксенова Э.И., Корзун Н.В. Исследование термических превращений нефтяных смол // Известия Высших Учебных заведений. Нефть и газ. – 1966. – № 9. – С. 63–68.
4. Магарил Р.З., Рамзаева Л.Ф. Исследование коксообразования при термическом разложении асфальтенов в растворах // Известия Высших Учебных заведений. Нефть и газ. – 1969. – № 1. – С. 61–64.
5. Speight J.G. Thermal cracking of Athabasca bitumen, Athabasca asphaltenes and Athabasca deasphalted heavy oil // Fuel. – 1970. – V. 49. – № 2. – P. 134–145.
6. Moschopedis S.E., Parkash S., Speight J.G. Thermal decomposition of asphaltenes // Fuel. – 1978. – V. 57. – № 7. – P. 431–434.
7. Ritchie R.G.S., Roche R.S., Steedman W. Pyrolysis of Athabasca tar sands: analysis of the condensable products from asphaltene // Fuel. – 1979. – V. 58. – № 7. – P. 523–530.
8. Savage P.E., Klein M.T., Kukes S.G. Asphaltene reaction pathways. 1. Thermolysis // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. – 1985. – V. 24. – № 4. – P. 1169–1174.
9. Спейт Дж. Термические превращения асфальтенов // Нефтехимия. – 1989. – Т. 29. – № 6. – С. 723–730.
10. Wiehe I.E. A phase-separation kinetic model for coke formation // Ind. Eng. Chem. Res. – 1993. – V. 32. – № 11. – P. 2447–2454.
11. Martinez M.T., Benito A.M., Callejas M.A. Thermal cracking of coal residues: Kinetics of asphaltene decomposition // Fuel. – 1997. – V. 76. – № 9. – P. 871–877.
12. Calemna V., Rausa R.J. Thermal decomposition behavior and structural characteristics of asphaltenes // Anal. Appl. Pyrolysis. – 1997. – V. 40–41. – P. 569–584.
13. Zhao Y., Gray M.R., Chung K.H. Molar kinetics and selectivity in cracking of Athabaska asphaltenes // Energy and Fuels. – 2001. – V. 15. – № 3. – P. 751–755.
14. Gray M.R., McCaffrey M.C. Role of chain reactions and olefin formation in cracking, hydroconversion, and coking of petroleum and bitumen fractions // Energy and Fuels. – 2002. – V. 16. – № 3. – P. 756–766.
15. Gray M.R. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis coking behavior // Energy and Fuels. – 2003. – V. 17. – № 6. – P. 1566–1569.
16. Asphaltene molecular structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking / M. Siskin, S.R. Kelemen, C.P. Eppig, L.D. Brown, M. Afeworki // Energy and Fuels. – 2006. – V. 20. – № 3. – P. 1227–1234.
17. Investigation of asphaltene chemical structural modification induced by thermal treatments / S. Chiaberge, G. Guglielmetti, L. Montanari, M. Salvalaggio, L. Santolini, S. Spera, P. Cesti // Energy and Fuels. – 2009. – V. 23. – № 9. – P. 4486–4495.
18. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes / A. Hauser, D. Bahzad, A. Stanislaus, M. Behbahani // Energy and Fuels. – 2008. – V. 22. – № 1. – P. 449–454.
19. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes // Catalysis Today. – 2010. – V. 150. – № 3–4. – P. 272–278.
20. Zhao Y., Wei F., Yu Y. Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2010. – V. 74. – P. 20–25.
21. Каюкова Г.П., Киямова А.М., Романов Г.В. Гидротермальные превращения асфальтенов // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 1. – С. 7–16.
22. Akmaz S., Gurkaynak M.A., Yasar M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltenes during pyrolysis // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2012. – V. 96. – P. 139–145.
23. Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: a study on char characterization / N. Mahapatra, V. Kurian, B. Wang, F. Martens, R. Gupta // Fuel. – 2015. – V. 152. – P. 29–37.
24. Barneto A.G., Carmona J.A., Garrido M.J.F. Thermogravimetric assessment of thermal degradation in asphaltenes // Thermochimica Acta. – 2016. – V. 627–629. – P. 1–8.
25. Coking propensity during hydroprocessing of vacuum residues, deasphalted oils, and asphaltenes / R. Prajapati, K. Kohli, S.K. Maity, M.O. Garg // Fuel. – 2017. – V. 203. – P. 514–521.
26. Антипенко В.Р., Титов В.И. Выделение и характеристика асфальтенов нефтей Западной Сибири // Нефтехимия. – 1974. – Т. 14. – № 4. – С. 507–511.
27. Копытов М.А., Головкин А.К. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной перегонки // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 41–48.
28. Гринько А.А., Головкин А.К. Исследование стабильности нефтяных асфальтенов методом термической деструкции // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – Т. 19. – № 3. – С. 327–334.
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. Структурные фрагменты макромолекул смол и асфальтенов тяжелых нефтей / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головкин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 4. – С. 24–29.
31. Состав ароматических углеводородов продуктов термолитического разложения смол и асфальтенов тяжелого углеводородного сырья / А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головкин // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 2. – С. 205–209.
32. Гринько А.А., Головкин А.К. Термолитическое разложение нефтяных асфальтенов и их фракций // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 43–48.
33. Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis // American Association of Petroleum Geologists Bulletin. – 1986. – V. 70. – № 3. – P. 318–329.
34. Антипенко В.Р., Гринько А.А., Меленевский В.Н. Состав продуктов аналитического пиролиза фракций смол и асфальтенов

- усинской нефти // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 3. – С. 176–185.
35. Воронков М.Г., Дерягина Э.Н. Термические превращения органических соединений двухвалентной серы // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 1. – С. 90–104.
36. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. – Л.: Недра, 1971. – 140 с.
37. Калугина Н.П. Инфракрасная спектроскопия при геохимических исследованиях нефтей и конденсатов (на примере месторождений Туркменистана). – Ашхабад: Ылым, 1986. – 156 с.
38. Matsumoto T. Mesophase pitch and its carbon fibers // Pure and Appl. Chem. – 1985. – V. 57. – № 11. – P. 1553–1562.
39. Америк Ю.Б., Платэ Н.А. Глубокая конверсия тяжелых нефтяных фракций через мезоморфные структуры // Нефтехимия. – 1991. – Т. 31. – № 3. – С. 355–378.
40. Rogovoi V.N., Amerik Y.B. Raman scattering study of mesophase pitch // Vibrational spectroscopy. – 1993. – V. 4. – № 2. – P. 167–173.
41. Öner F.O., Yürüm A., Yürüm Y. Structural characterization of semicokes produced from the pyrolysis of petroleum pitches // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – V. 111. – P. 15–26.
42. Купцов А.Х., Арбузова Т.В. Исследование тяжелых фракций нефти методом Фурье-спектроскопии КР ближнего ИК-диапазона // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51. – № 3. – С. 214–222.
43. Лопатин Н.В., Емец Т.П. Пиролиз в нефтегазовой геохимии. – М.: Наука, 1987. – 144 с.
44. Конторович А.Э., Меленевский В.Н., Борисова Л.С. Диагностика асфальтенов рассеянного органического вещества и нефтей пиролитическим методом // Докл. АН СССР. – 1988. – Т. 302. – № 3. – С. 700–703.
45. Меленевский В.Н. Методические рекомендации по применению пиролитического метода в органической геохимии. – Новосибирск: Изд-во СНИИГГиМС, 1991. – 48 с.
46. Меленевский В.Н., Борисова Л.С., Тимошина И.Д. Пиролитическая характеристика твердых битумов ряда кериты-антракосолиты // Геология нефти и газа. – 2008. – № 4. – С. 40–45.
47. Диагенетическая трансформация органического вещества голоценовых осадков Черного моря по данным пиролиза / В.Н. Меленевский, С.В.Сараев, Е.А. Костырева, В.А. Каширцев // Геология и геофизика. – 2017. – Т. 58. – № 2. – С. 273–289.
48. Liquid-Phase Behavior during the Cracking of Asphaltenes / S. Rahmani, W. McCaffrey, J.A.W. Elliott, M.R. Gray // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – V. 42. – № 17. – P. 4101–4108.
49. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А. Непредельные углеводороды термокаталитического генезиса в некоторых нефтях и битумоидях юга Анадырского бассейна // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 3. – С. 202–210.
50. Coking Kinetics of Asphaltenes as a Function of Chemical Structure / S. Rahmani, W.C. McCaffrey, H.D. Dettman, M.R. Gray // Energy and Fuel. – 2003. – V. 17. – № 4. – P. 1048–1056.
51. Source of 1,2,3,4-tetramethylbenzene in asphaltenes from the Tarim Basin / W. Jia, P. Peng, C. Yu, Z. Xiao // Journal of Asian Earth Sciences. – 2007. – V. 30. – № 3. – P. 591–598.
52. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, A. Hogg, O.P. Strausz // Energy and Fuels. – 1997. – V. 11. – № 6. – P. 1171–1187.
53. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji, E.M. Lown, P. Peng // Energy and Fuels. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 207–227.
54. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens / P. Peng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy and Fuels. – 1999. – V. 13. – № 2. – P. 248–265.
55. Состав «серосвязанных» фрагментов в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ и сернистых соединений в маслах тяжелой нефти месторождения Усинское / Е.Ю. Коваленко, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, С.С. Яновская // Химический журнал Казахстана. – 2015. – № 3 (51). – С. 290–296.
56. Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Состав серо- и кислородсодержащих структурных фрагментов макромолекул смол нефти Усинского месторождения // Технологии нефти и газа. – 2015. – № 2. – С. 18–21.
57. Структурные фрагменты, содержащие сульфидные и эфирные связи в молекулах высоко- и низкомолекулярных асфальтенов тяжелой нефти месторождения Усинское / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 13–18.
58. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Мин Р.С. // Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 33–40.
59. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 3) / В.П. Сергун, Т.В. Чешкова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 7. – С. 228–247.
60. Америк Ю.Б. Проявление макромолекулярной природы асфальтенов в реакциях деструкции, аддиционной и конденсационной полимеризации // Нефтехимия. – 1995. – Т. 35. – № 3. – С. 228–247.

Поступила 09.10.2017 г.

Информация об авторах

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

Гринько А.А., кандидат химических наук, научный сотрудник Международной научно-образовательной лаборатории изучения углерода арктических морей Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Головко А.К., доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН.

Меленевский В.Н., кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории геохимии нефти и газа Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН.

UDC 665.6–405: (543.2+543.4+543.57+543.54+543.51)

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF INSOLUBLE PRODUCTS OBTAINED BY AUTOCLAVE THERMOLYSIS OF RESINS AND ASPHALTENES FROM THE USINSKAYA OIL

Vladimir R. Antipenko¹,

avr@ipc.tsc.ru

Andrey A. Grinko²,

grinko@tpu.ru

Anatoliy K. Golovko¹,

Golovko@ipc.tsc.ru

Vasiliy N. Melenevskiy³,

vmelenevskiy@yandex.ru

¹ Institute of Petroleum Chemistry SB RAS,
4, Akademicheskoy Avenue, Tomsk, 634055, Russia.

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

³ Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS,
3, Akademika Koptyga Avenue, Novosibirsk, 630090, Russia.

The relevance of the research is caused by the fact that thermal destruction is one of the most common processes used to refine oil residues, heavy oils and natural bitumen. The use of such technologies promotes the formation of distillate fractions due to destruction of high-molecular components of feedstock and is always accompanied by the formation of oil-insoluble carbonization products, usually called coke. Some processes of oil refining are purposefully used to produce coke. Resin-asphaltene substances are considered as the main coke genes. Various options of resin and asphaltene thermal destruction are widely used to study their molecular structures. The study of the composition and properties of insoluble products obtained by thermal treatment of resin-asphaltene substances will provide information on the ways of their formation. The nature of insoluble products of resin and asphaltene thermal destruction at relatively low temperatures (160...250 °C) has not been studied yet.

The main aim of the research is the comparative study of composition and properties of insoluble products obtained at different temperatures of autoclave thermolysis of resins and asphaltenes from the Usinskaya oil in an inert atmosphere.

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

Methods: autoclave thermolysis in argon atmosphere, extraction, elemental analysis, IR and Raman spectroscopy, «Rock-Eval» pyrolytic analysis, flash pyrolysis (600 °C, 20 s) with «on-line» analysis of volatile products by gas chromatography with a mass-spectrometric detector.

Results. The paper introduces the results on the study of insoluble products obtained at autoclave thermolysis of resins and asphaltenes from the Usinskaya oil in argon atmosphere at 160...650 °C. Chloroform-insoluble thermolysis products obtained with high yield from the resins of heavy high-sulfur oil at 250 °C significantly differ from the insoluble products obtained from resins and asphaltenes at 450 and 650 °C. By elemental composition, IR- and Raman spectra, the results of Rock Eval pyrolytic analysis and «on-line» flash pyrolysis (600 °C, 20 s) they correspond to «asphaltene-like» substances. Their formation is probably due to the breakage at 250 °C of the most labile S-S or C-S bonds in the resin molecules with generation and subsequent recombination of macroradicals. The thermal destruction of these substances at higher temperatures (450 and 650 °C) is accompanied by formation of more carbonized coke-like products.

Key words:

Usinskaya oil, resins, asphaltenes, autoclave thermolysis, insoluble products, isolation, analysis.

REFERENCES

1. Sunyaev Z.I. *Proizvodstvo, oblagorazhivanie i primeneniye neftyanogo koksa* [Production, refining and application of petroleum coke]. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 295 p.
2. Kapustin V.M., Glagoleva V.F. Physicochemical Aspects of Petroleum Coke Formation (Review). *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 1–9.
3. Magaril R.Z., Aksenova E.I., Korzun N.V. Issledovanie termicheskikh prevrashcheniy neftyanykh smol [The study of thermal conversions of petroleum resins]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz*, 1966, no. 9, pp. 63–68.
4. Magaril R.Z., Ramzaeva L.F. Issledovanie koksoobrazovaniya pri termicheskom razlozhenii asfaltenov v rastvorakh [Study of coke formation at thermal decomposition of asphaltenes in solutions]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh zavedeniy. Neft i gaz*, 1969, no. 1, pp. 61–64.
5. Speight J.G. Thermal cracking of Athabasca bitumen, Athabasca asphaltenes and Athabasca deasphalted heavy oil. *Fuel*, 1970, vol. 49, no. 2, pp. 134–145.
6. Moschopedis S.E., Parkash S., Speight J.G. Thermal decomposition of asphaltenes. *Fuel*, 1978, vol. 57, no. 7, pp. 431–434.
7. Ritchie R.G.S., Roche R.S., Steedman W. Pyrolysis of Athabasca tar sands: analysis of the condensable products from asphaltene. *Fuel*, 1979, vol. 58, no. 7, pp. 523–530.
8. Savage P.E., Klein M.T., Kukes S.G. Asphaltene reaction pathways. 1. Thermolysis. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1985, vol. 24, no. 4, pp. 1169–1174.

9. Speight J.G. Termicheskie prevrashcheniya asfaltenov [Thermal conversion of asphaltenes]. *Neftekhimiya*, 1989, vol. 29, no. 6, pp. 723–730.
10. Wiehe I.E. A phase-separation kinetic model for coke formation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, vol. 32, no. 11, pp. 2447–2454.
11. Martinez M.T., Benito A.M., Callejas M.A. Thermal cracking of coal residues: Kinetics of asphaltene decomposition. *Fuel*, 1997, vol. 76, no. 9, pp. 871–877.
12. Calemna V., Rausa R.J. Thermal decomposition behavior and structural characteristics of asphaltenes. *Anal. Appl. Pyrolysis*, 1997, vol. 40–41, pp. 569–584.
13. Zhao Y., Gray M.R., Chung K.H. Molar kinetics and selectivity in cracking of Athabaska asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2001, vol. 15, no. 3, pp. 751–755.
14. Gray M.R., McCaffrey M.C. Role of chain reactions and olefin formation in cracking, hydroconversion, and coking of petroleum and bitumen fractions. *Energy and Fuels*, 2002, vol. 16, no. 3, pp. 756–766.
15. Gray M.R. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis coking behavior. *Energy and Fuels*, 2003, vol. 17, no. 6, pp. 1566–1569.
16. Siskin M., Kelemen S.R., Eppig C.P., Brown L.D., Afeworki M. Asphaltene molecular structure and Chemical Influences on the Morphology of Coke Produced in Delayed Coking. *Energy and Fuels*, 2006, vol. 20, no. 3, pp. 1227–1234.
17. Hauser A., Bahzad D., Stanislaus A., Behbahani M. Thermogravimetric Analysis Studies on the Thermal Stability of Asphaltenes: Pyrolysis Behavior of Heavy Oil Asphaltenes. *Energy and Fuels*, 2008, vol. 22, no. 1, pp. 449–454.
18. Trejo F., Rana M.S., Ancheyta J. Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes. *Catalysis Today*, 2010, vol. 150, no. 3–4, pp. 272–278.
19. Chiaberge S., Guglielmetti G., Montanari L., Salvalaggio M., Santolini L., Spera S., Cesti P. Investigation of asphaltene chemical structural modification induced by thermal treatments. *Energy and Fuels*, 2009, vol. 23, no. 9, pp. 4486–4495.
20. Zhao Y., Wei F., Yu Y. Effects of reaction time and temperature on carbonization in asphaltene pyrolysis. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, vol. 74, pp. 20–25.
21. Kayukova G.P., Kiyamova A.M., Romanov G.V. Hydrothermal transformations of asphaltenes. *Petroleum Chemistry*, 2012, vol. 52, no. 1, pp. 5–14.
22. Akmaz S., Gurkaynak M.A., Yasar M. The effect of temperature on the molecular structure of Raman asphaltenes during pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, vol. 96, pp. 139–145.
23. Mahapatra N., Kurian V., Wang B., Martens F., Gupta R. Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: a study on char characterization. *Fuel*, 2015, vol. 152, no. 3, pp. 29–37.
24. Barneto A.G., Carmona J.A., Garrido M.J.F. Thermogravimetric assessment of thermal degradation in asphaltenes. *Thermochimica Acta*, 2016, vol. 627–629, pp. 1–8.
25. Prajapati R., Kohli K., Maity S.K., Garg M.O. Coking propensity during hydroprocessing of vacuum residues, deasphalted oils, and asphaltenes. *Fuel*, 2017, vol. 203, pp. 514–521.
26. Antipenko V.R., Titov V.I. Vydelenie i kharakteristika asfaltenov neftey Zapadnoy Sibiri [Isolation and characteristics of asphaltenes from West Siberian oils]. *Neftekhimiya*, 1974, vol. 14, no. 4, pp. 507–511.
27. Kopytov M.A., Golovko A.K. Changes in structural-group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oil in the primary distillation process. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 39–47.
28. Grinko A.A., Golovko A.K. Investigation of the stability of oil pyrobitumen by means of thermal destruction. *Chemistry for Sustainable Development*, 2011, vol. 19, no. 3, pp. 303–310.
29. Grin'ko 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.
30. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Structural fragments of resin and asphaltene macromolecules in heavy oils. *Neftepererabotka i neftekhimiya*, 2012, no. 4, pp. 24–29. In Rus.
31. Grinko A.A., Min R.S., Sagachenko T.A., Golovko A.K. Composition of aromatic hydrocarbons, the pyrolytic products of resins and asphaltenes from heavy crude hydrocarbon feed stock. *Chemistry for Sustainable Development*, 2012, vol. 20, no. 2, pp. 167–171.
32. Grin'ko A.A., Golovko A.K. Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 1, pp. 42–47.
33. Peters K. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 1986, vol. 70, no. 3, pp. 318–329.
34. Antipenko V.R., Grin'ko A.A., Melenevskii V.N. Composition of products of analytical pyrolysis of resin and asphaltene of Usa oil. *Petroleum Chemistry*, 2014, vol. 54, no. 3, pp. 178–186.
35. Voronkov M.G., Deryagina E.N. Thermal transformations of organic compounds of divalent sulfur. *Russ Chem Rev*, 2000, vol. 69, no. 1, pp. 81–94. In Rus.
36. Glebovskaya E.A. *Primenenie infrakrasnoy spektroskopii v neftyanoy geokhimi* [Application of infrared spectroscopy in petroleum geochemistry]. Leningrad, Nedra Publ., 1971. 140 p.
37. Kalugina N.P. *Infrakrasnaya spektroskopiya pri geokhimiicheskikh issledovaniyakh neftey i kondensatov (na primere mestorozhdeniy Turkmenistana)* [Infrared spectroscopy for geochemical studies of oils and condensates (on the example of Turkmenistan deposits)]. Ashkhabad, Ylym Publ., 1986. 156 p.
38. Matsumoto T. Mesophase pitch and its carbon fibers. *Pure and Appl. Chem.*, 1985, vol. 57, no. 11, pp. 1553–1562.
39. Amerik Yu.B., Plate N.A. Glubokaya konversiya tyazhelykh neftyanykh fraktsiy cherez mezomorfnye struktury [Deep conversion of heavy oil fractions via mesomorphic structures]. *Neftekhimiya*, 1991, vol. 31, no. 3, pp. 355–378.
40. Rogovoi V.N., Amerik Y.B. Raman scattering study of mesophase pitch. *Vibrational spectroscopy*, 1993, vol. 4, no. 2, pp. 167–173.
41. Öner F.O., Yürüm A., Yürüm Y. Structural characterization of semicokes produced from the pyrolysis of petroleum pitches. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, vol. 111, pp. 15–26.
42. Kuptsov A.Kh., Arbutova T.V. A study of heavy oil fractions by Fourier-transform near-infrared Raman spectroscopy. *Petroleum Chemistry*, 2011, vol. 51, no. 3, pp. 203–211.
43. Lopatin N.V., Emets T.P. *Pyroliz v neftegazovoy geokhimi* [Pyrolysis in oil and gas geochemistry]. Moscow, Nauka Publ., 1987. 144 p.
44. Kontorovich A.E., Melenevskiy V.N., Borisova L.S. Diagnostika asfaltenov rasseyanogo organicheskogo veshchestva i neftey piroliticheskim metodom [Diagnostics of asphaltenes in dispersed organic matter and oil by a pyrolytic method]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1988, vol. 302, no. 3, pp. 700–703.
45. Melenevskiy V.N. *Metodicheskie rekomendatsii po primeneniyu piroliticheskogo metoda v organicheskoy geokhimi* [Methodical recommendations for application of the pyrolytic method in organic geochemistry]. Novosibirsk, SNIIGGIMS Publ., 1991. 48 p.
46. Melenevskiy V.N., Borisova L.S., Timoshina I.D. Pyrolytic characteristics of hard bitumen of kerite-anthracolite series. *Oil and gas geology*, 2008, no. 4, pp. 40–45. In Rus.
47. Melenevskiy V.N., Saraev S.V., Kostyreva E.A., Kashirtsev V.A. Diagenetic transformation of organic matter of the Holocene Black Sea sediments according to pyrolysis data. *Russian Geology and Geophysics*, 2017, vol. 58, no. 2, pp. 273–289. In Rus.

48. Rahmani S., McCaffrey W., Elliott J.A.W., Gray M.R. Liquid-Phase Behavior during the Cracking of Asphaltenes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, vol. 42, no. 17, pp. 4101–4108.
49. Smirnov M.B., Poludetkina E.N., Vanyukova N.A. Unsaturated hydrocarbons of thermocatalytic origin in some oils and bitumens from the southern part of Anadyr basin. *Petroleum Chemistry*, 2010, vol. 50, no. 3, pp. 189–199.
50. Rahmani S., McCaffrey W.C., Dettman H.D., Gray M.R. Coking Kinetics of Asphaltenes as a Function of Chemical Structure. *Energy and Fuels*, 2003, vol. 17, no. 4, pp. 1048–1056.
51. Jia W., Peng P., Yu C., Xiao Z. Source of 1,2,3,4-tetramethylbenzene in asphaltenes from the Tarim Basin. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2007, vol. 30, no. 3, pp. 591–598.
52. Peng P., Morales-Izquierdo A., Hogg A., Strausz O.P. Molecular Structure of Athabasca Asphaltene: Sulfide, Ether, and Ester Linkages. *Energy and Fuels*, 1997, vol. 11, no. 6, pp. 1171–1187.
53. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M., Peng P. Additional Structural Details on Athabasca Asphaltene and Their Ramifications. *Energy and Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 207–227.
54. Peng P., Morales-Izquierdo A., Lown E.M., Strausz O.P. Chemical structure and biomarker content of Jinghan asphaltenes and kerogens. *Energy and Fuels*, 1999, vol. 13, no. 2, pp. 248–265.
55. Kovalenko E.Yu., Min R.S., Sagachenko T.A., Sergun V.P., Cheshkova T.V., Yanovskaya S.S. Composition of sulfur-linked moieties in the molecules of resin-asphaltene substances and sulfur compounds of oily components in heavy oils from the Usinskoye deposit. *Chemical Journal of Kazakhstan*, 2015, no. 3 (51), pp. 290–296. In Rus.
56. Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Composition of sulfur and oxygen-containing structural fragments of resin macromolecules in crude oil from the Usinskoye oil field. *Oil and Gas Technologies*, 2015, no. 2, pp. 18–21. In Rus.
57. 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. *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no. 1, pp. 10–15.
58. Cheshkova T.V., Kovalenko E.Yu., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Composition and structure of resinous components of heavy oil from Usa oilfield. *Petroleum Chemistry*, 2017, vol. 57, no. 1, pp. 31–38.
59. Sergun V.P., Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S. Chemical composition of petroleum from Krapivinskoe oilfield (message 3). *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 7, pp. 228–247. In Rus.
60. Amerik Yu.B. Proyavlenie makromolekulyarnoy prirody asfal'tonov v reaktsiyakh destrukttsii, additsionnoy i kondensatsionnoy polimerizatsii [The manifestation of the macromolecular nature of asphaltenes in the reactions of destruction, additive and condensation polymerizations]. *Neftekhimiya*, 1995, vol. 35, no. 3, pp. 228–247.

Received: 9 October 2017.

Information about the authors

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

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

Anatoliy K. Golovko, Dr. Sc., professor, head of the Laboratory, Institute of Petroleum Chemistry SB RAS.

Vasiliy N. Melenevskiy, Cand. Sc., senior researcher, Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS.