

УДК 665.64,665.65

## ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АСФАЛЬТЕНОВ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

© 2024 г. Х. В. Нальгиева\*, М. А. Копытов\*\*

ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

\*e-mail: nalgieva.1997@gmail.com

\*\*e-mail: kma@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 30.11. 2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Исследован состав и характеристики высокомолекулярных компонентов продуктов термолитического распада асфальтенов нефтяного остатка, полученных в сверхкритической воде без/с катализатора/ом на основе оксидов железа. Эксперименты проводили в автоклаве при температуре 450°C в течение 60 мин, катализатор получали *in situ* из трис-ацетилацетоната железа (III). Использование сверхкритической воды и полученного *in situ* катализатора позволяет увеличить выход насыщенных и ароматических углеводородов более чем в 9.5 раз в сравнении с контрольным экспериментом (термолиз без воды и катализатора) и снизить выход твердых продуктов, нерастворимых в хлороформе. Свойства высокомолекулярных компонентов, выделенных из продуктов термолитического распада, были охарактеризованы с помощью структурно-группового анализа и ИК-спектроскопии. Высокомолекулярные компоненты, полученные при термолитическом расходе в сверхкритической воде в присутствии катализатора в сравнении с продуктами, полученными в контрольном эксперименте, характеризуются более высоким отношением Н/С и содержанием кислородсодержащих групп, а также меньшей средней молекулярной массой.

**Ключевые слова:** сверхкритическая вода, асфальтены, смолы, кокс, крекинг, нерастворимые продукты термолитического распада, наночастицы, оксиды железа, магнетит, гематит, маггемит

DOI: 10.31857/S0023117724020059 EDN: OMQAKC

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается рост потребления углеводородного сырья [1, 2] и его дефицит требует расширения сырьевой базы и поиска новых методов переработки. Одним из способов увеличения сырьевой базы является глубокая переработка тяжелого углеводородного сырья [3]. Для успешной реализации этой стратегии необходимо найти способы переработки тяжелого нефтяного сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов. Именно высокое содержание асфальтенов приводит к образованию большого количества твердых коксоподобных продуктов, что снижает выход целевых продуктов и затрудняет использование каталитических процессов, так как асфальтены содержат значительное количество металлов (в основном Ni, V) и гетероатомов (N, S), которые быстро выводят катализаторы из строя.

Для решения проблем переработки сырья с высоким содержанием асфальтенов применяются разные технологии, но основными являются деасфальтизация растворителями и ка-

талитическая гидрогенизация [4, 5]. Данные методы не лишены недостатков, т.к. деасфальтизация требует большого количества растворителей и выделенные асфальтены зачастую не используются как сырье, а гидрирование требует дорогостоящих катализаторов и водорода. Поэтому для глубокой конверсии сырья с высоким содержанием асфальтенов необходим поиск новых способов с использованием реагентов, которые могли бы выступать в роли дешевого донора водорода. В роли такого реагента может выступать вода в сверхкритическом состоянии. Свойства сверхкритической воды (малая плотность, низкая вязкость, высокая плотность, обладает неограниченной смесимостью, как с органическими соединениями, так и с кислородом) имеют многообещающие перспективы применения в различных областях [6, 7]. Достаточно часто вода может присутствовать в тяжелом высоковязком углеводородном сырье в виде устойчивой эмульсии, а процесс обезвоживания может быть сложен и экономически затратным. В этом случае вполне целесообразно проводить термическое облагораживание такого сырья

в присутствии воды и уже после проводить деэмульгирование.

Ранее в работах [8, 9] была исследована возможность крекинга тяжелого нефтяного сырья в сверхкритической воде (СКВ). Показано, что крекинг в СКВ приводит к снижению выхода коксоподобных продуктов, а также исследовалось влияние каталитических добавок на основе оксидов железа на выход целевых продуктов [10, 11]. Авторами было рассмотрено влияние исходных параметров процесса облагораживания тяжелого нефтяного сырья (температуры, продолжительности, соотношения СКВ /загружаемое углеводородное сырье) на выход целевых компонентов [11–13]. В работах было показано, что крекинг нефтяных остатков в СКВ приводит к заметному увеличению соотношения Н/С [14], было изучено влияние СКВ на превращение асфальтенов [15], исследован состав продуктов, но на текущий день мало данных о направленности превращения асфальтенов в СКВ. Более детальное изучение характеристик, получаемых продуктов при термоллизе асфальтенов в СКВ поможет найти способы влиять на их превращение, увеличивать выход целевых продуктов и снижать выход твердых коксоподобных продуктов.

Целью работы являлось получение данных о характеристиках высокомолекулярных компонентов, полученных при термоллизе асфальтенов остатка нефти в среде сверхкритической воды без/с катализатора/ом на основе оксидов железа.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Асфальтены, используемые в работе, были осаждены добавлением избытка *n*-гексана (40 мл г<sup>-1</sup>) в остаток Усинской нефти (350°C), который был получен при фракционировании нефти на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011-85. После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном в аппарате Сокслета. После удаления мальтенов полученные асфальтены сушили при 90°C в вакуумном шкафу в течение 6 часов.

Для экспериментов использовали реактор объемом 13 см<sup>3</sup>, изготовленный из коррозионно-стойкого сплава *Hastelloy C276*. Из литературных данных известно, что данный сплав показал хорошую коррозионную стойкость при испытании в сверхкритической воде (СКВ) при температуре 450°C, давлении 25 мПа в течение 70 ч в присутствии хлоридов, сульфатов и кислорода [16].

Термическую деструкцию асфальтенов провели в среде СКВ без/с катализатора/ом. В качестве прекурсора катализатора был выбран трис-аце-

тилацетонат железа (III), который в количестве 0.016 г растворяли в 7.5 г воды. Для сравнения был проведен контрольный эксперимент асфальтенов без добавления воды и катализатора. При термоллизе в среде СКВ использовали соотношение асфальтены : вода, равное 3 : 75 по массе (в реактор загружали 0.3 г асфальтенов и 7.5 г воды). Избыточное количество воды в соотношении от 1 : 2 до 1 : 30 (отношение – сырье : вода) при автоклавном термоллизе использовалось и в ряде других работ [17–19].

После загрузки сырья реактор закрывали, продували несколько раз азотом для создания инертной среды и помещали в печь. Термоллиз асфальтенов проводили при температуре 450°C. Выбор условий обусловлен тем, что при этой и близких к этим значениям температуры возможно диспергирование тяжелого углеводородного сырья в воде [11, 13, 20] и начинается активная деструкция асфальтенов [21]. Продолжительность термолиза во всех экспериментах составляла 60 мин. Выбор времени обусловлен нашей предыдущей работой [22]. После термолиза реактор извлекали из печи и охлаждали до комнатной температуры, помещая его в дистиллированную воду.

После проведения термолиза и охлаждения реактора производили выгрузку продуктов термолиза. Сначала через кран производили отбор газа, фиксируя его объем и массу. Определение содержания неуглеводородных компонентов газа и углеводородов производилось по ГОСТ 31371.3-2008 с использованием аппаратно-программного комплекса “*Chromatek-Crystal 5000.2*”.

После отбора газа разбирали реактор и выгружали жидкие и твердые продукты термолиза. Для полного извлечения продуктов реактор промывали хлороформом. Затем для удаления воды из продуктов термолиза в раствор добавляли ацетон и отгоняли полученную азеотропную смесь на роторном испарителе. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ, твердых коксоподобных продуктов и масел определяли по стандартной методике, аналогичной *ASTM D 4124-09*. Подробная схема анализа представлена в нашей публикации [22].

Структурно-групповой анализ (СГА) высокомолекулярных компонентов проводили по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии [23, 24]. Для представления данных СГА использованы такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в прежних работах [25, 26], а именно:

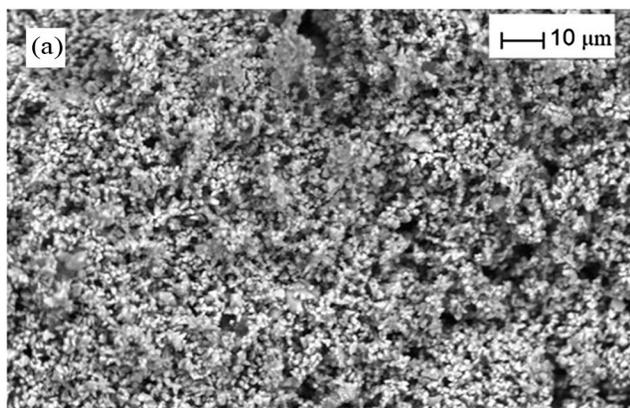


Рис. 1. SEM-изображения частиц оксидов железа.

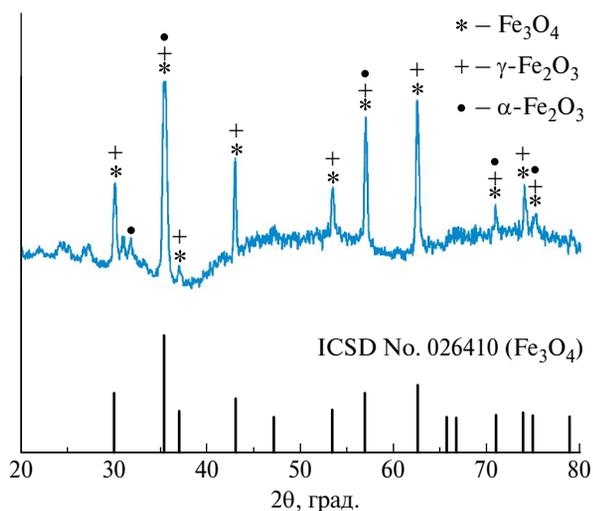
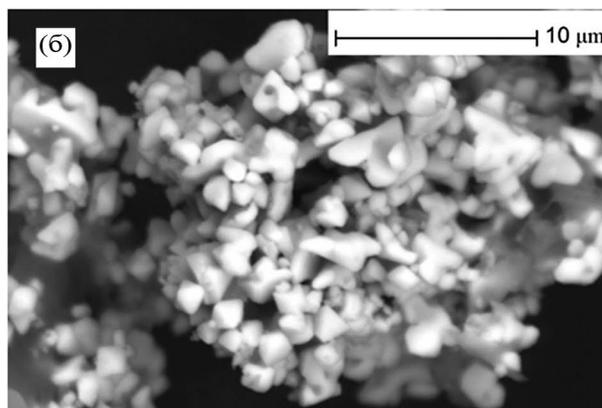


Рис. 2. Рентгенограмма частиц оксидов железа, полученных из ацетилацетоната железа (III) после термолиза.

- $C_a, C_n, C_p$  – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул соответственно;
- $f_a$  – доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах;
- $m_a$  – среднее число структурных блоков в молекуле;

Средние параметры структурных блоков помечены надстрочными звездочками, где  $C^*$  – общее число атомов С в структурном блоке, остальные обозначения аналогичны выше указанным ( $C_n^*, C_p^*$ ). Далее в статье для удобства восприятия была представлена сумма атомов углерода в насыщенных структурах –  $\Sigma(C_n^*, C_p^*)$ ;

ИК-спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре *NICOLET 5700* в области  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Спектры асфальтенов получены в смеси с  $KBr$  в соотношении 2/300 (мг/мг). Образцы смол готовили в виде пленок из раствора в  $CCl_4$ .

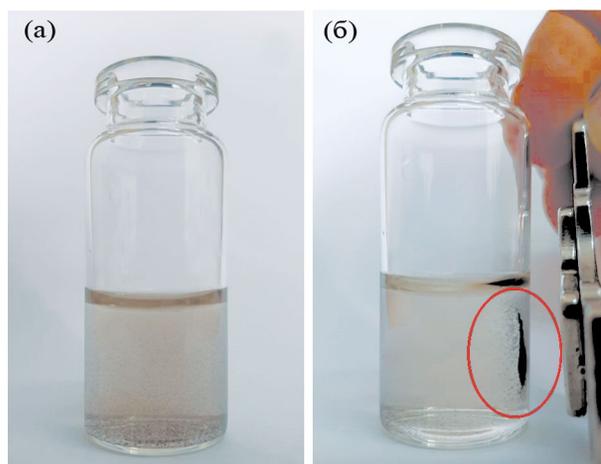
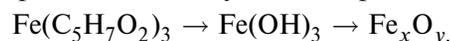


Рис. 3. Частицы оксидов железа, полученные из трис-ацетилацетоната железа (III) в среде СКВ при  $T = 450^\circ\text{C}$ : равномерно распределенные частицы в объеме воды (а); распределение частиц при поднесении магнита (б).

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### Катализатор

Для изучения частиц оксидов железа, которые могут образоваться *in situ* в процессе термолиза, прекурсор трис-ацетилацетонат железа (III) в количестве 0.016 г растворили в 7.5 г воды, загрузили в реактор, затем провели нагрев до  $450^\circ\text{C}$  и выдержали 60 мин. В ходе термолиза в водной среде трис-ацетилацетонат железа (III) претерпевает превращения с образованием оксидов железа. Схему образования каталитических частиц можно представить следующим образом:



Для изучения морфологии и размеров частиц оксидов железа, полученных в условиях СКВ, был проведен анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа *JCM-6000* при ускоряющем напряжении 20 кВ. Изображения SEM оксидов железа показаны на рис. 1. Полученные частицы агломерированы, их размер менее 5 мкм.

На рис. 2 представлена рентгенограмма частиц оксидов железа. Были обнаружены рефлексы, которые могут относиться к магнетиту ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), маггемиту ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), а также гематиту ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). При использовании постоянного магнита было обнаружено наличие частиц оксидов железа, содержащих компоненты с магнитными свойствами, аналогичными тем, которые характерны для магнетита и маггемита. На рис. 3, б показано, что основная масса частиц притягивается магнитом. Частицы, на которые магнит не оказал воздействия, скорее всего, преимущественно содержат гематит.

#### Состав продуктов термолитза

Состав продуктов термолитза асфальтенов представлен на рис. 4. Продукты термолитза асфальтенов разделялись по агрегатному состоянию и сорбционной способности на газ, масла, смолы, асфальтены и твердые коксоподобные продукты (продукты, нерастворимые в хлороформе). Выход продуктов термолитза приводили к 100%. При проведении контрольного эксперимента – без воды и катализатора асфальтены почти полностью (1.2 мас. %) трансформируются с образованием различных продуктов. Отсутствие воды и катализатора приводит к высокому выходу твердых продуктов (67.0 мас. %) и низкому выходу масел (4.0 мас. %).

Термолитз асфальтенов в среде СКВ приводит к снижению выхода твердых продуктов с 67.0 до 53.1 мас. %, что объясняется подавлением реакции рекомбинации макрорадикалов, вместе с тем содержание термолитзованных асфальтенов увеличивается почти в 4 раза. Участие СКВ в процессе термолитза можно объяснить реакциями молекул воды с углеводородными радикалами по следующей схеме [27]:



Содержание смол почти неизменно, при этом выход низкомолекулярных компонентов (газ, масла) увеличивается в 2 раза.

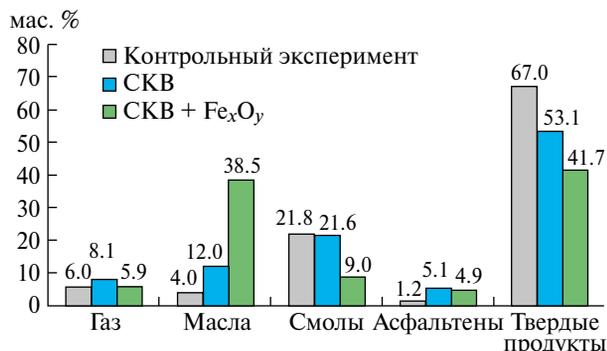
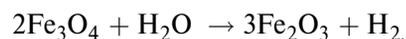
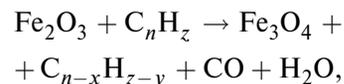


Рис. 4. Состав продуктов термолитза асфальтенов.

Таблица 1. Состав газообразных продуктов термолитза асфальтенов

Параметр	Контрольный эксперимент	СКВ	СКВ+ Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
H <sub>2</sub>	0.09	0.14	0.13
CH <sub>4</sub>	2.26	2.43	2.11
CO+CO <sub>2</sub>	0.27	1.16	0.76
C <sub>2</sub> +C <sub>3</sub>	2.79	3.28	2.34
C <sub>4</sub> +C <sub>5</sub>	0.55	1.13	0.55
Выход газа, мас. %	6.00	8.10	5.90

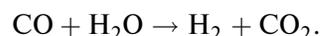
Добавление в систему катализатора увеличивает содержание масел более чем в 9.5 раз из-за преобладания деструкции над процессами поликонденсации, что также приводит к снижению выхода твердых продуктов более чем в 1.5 раза по сравнению с контрольным экспериментом. Содержание смол снижается более чем в 2 раза. Роль катализатора объясняется способностью оксидов железа сорбировать на своей поверхности смолы и асфальтены, которые в дальнейшем подвергаются деструкции, что приводит к снижению выхода высокомолекулярных гетероатомных соединений и увеличивает выход масел. Частицы оксида железа могут способствовать процессам деструкции сырья по следующим схемам:



Протекание этих реакций обуславливает более высокий выход водорода и низкий выход газов C<sub>1</sub>–C<sub>3</sub>. Состав газообразных продуктов термолитза асфальтенов в пересчете на общий выход представлен в табл. 1.

Наличие оксидов углерода (CO и CO<sub>2</sub>) в продуктах контрольного эксперимента связано с термическим разложением таких кислородсодержащих групп, как карбоновые кислоты, кетоны, альдегиды и сложные эфиры. Образование углеводородных газов во всех экспериментах обусловлено разрывом связей C–C в алифатических заместителях асфальтенов.

В среде СКВ наблюдается более высокий выход водорода и оксидов углерода в сравнении с контрольным экспериментом, что объясняется участием воды в реакциях с углеводородными компонентами и возможностью протекания реакции водяного газа:



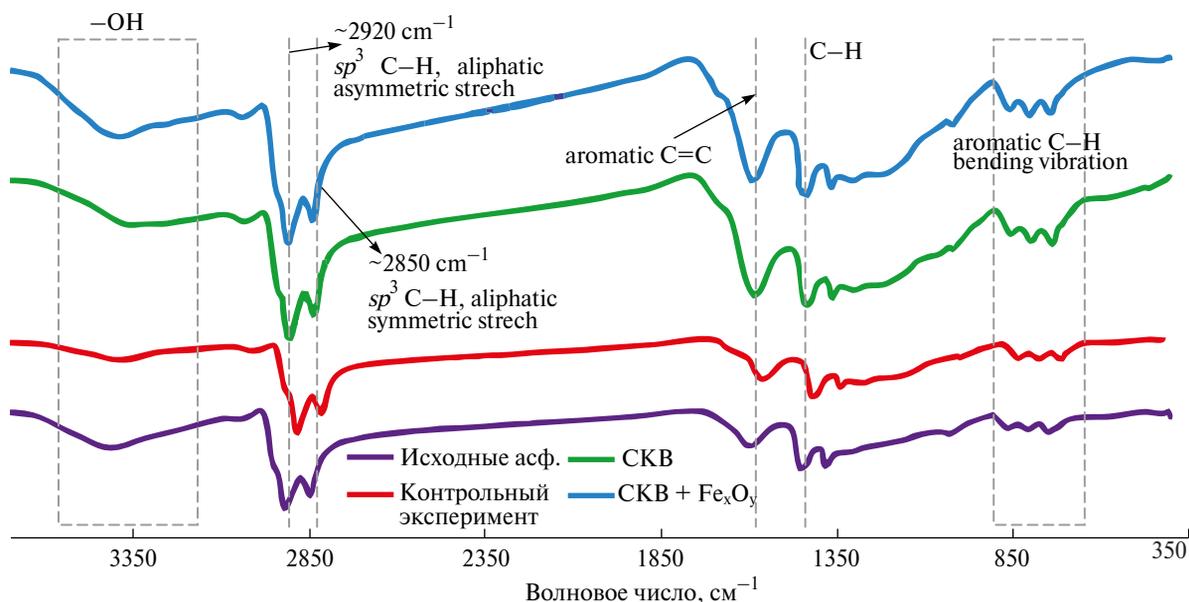


Рис. 5. ИК-спектры исходных и термализованных асфальтенов.

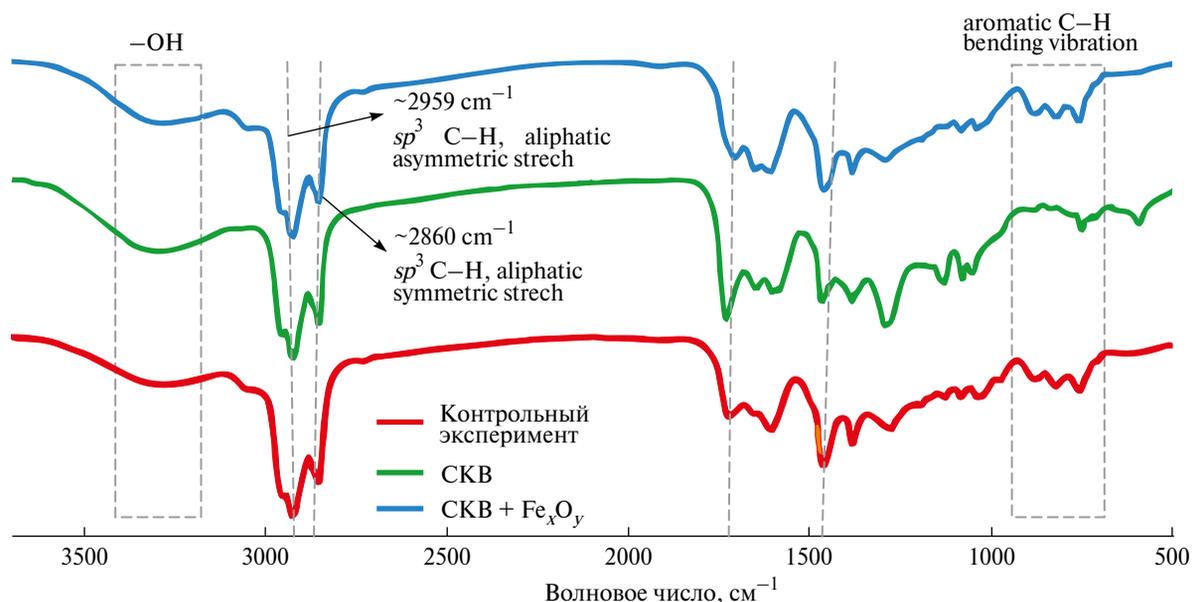


Рис. 6. ИК-спектры смол, полученных после термализа асфальтенов.

### ИК-спектроскопия

Инфракрасные спектры преобразования Фурье (FTIR) исходных и термализованных асфальтенов представлены на рис. 5. На приведенных спектрах присутствуют одинаковые полосы поглощения, различающиеся интенсивностью.

Два интенсивных пика в области поглощения  $\sim 2920$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии валентных колебаний  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ - групп, интенсивность этих полос поглощения снижается при термализе в среде СКВ, что связано с сокращением количества насыщенных заместителей. Полоса поглощения (ПП), наблюдаемая в области

$\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ , может относиться к валентным колебаниям  $\text{O}-\text{H}$  группы и  $\text{N}-\text{H}$ . Пик, наблюдаемый в области  $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$ , был отнесен к валентным колебаниям  $-\text{C}=\text{O}$  и  $-\text{COOH}$ , интенсивность этой полосы возрастает при термализе в СКВ, за счет внедрения кислорода из воды и оксида железа. Пик в области  $\sim 1376 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям метильных групп и характеризует степень разветвленности алкильных заместителей. Полоса поглощения низкой интенсивности во всех спектрах при  $\sim 1030 \text{ см}^{-1}$  может соответствовать сульфоксидной группе  $\text{SO}$ . Область  $750-900 \text{ см}^{-1}$  относится к дефор-

**Таблица 2.** Структурно-групповые характеристики смол, выделенных из продуктов термоллиза асфальтенов

Параметр	Исходные асфальтены	Продукты термоллиза – смолы		
		Контрольный эксперимент	СКВ	СКВ+Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
Mw, а.е.м.	2280	385	360	348
H/C	1.17	1.05	1.09	1.13
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах				
$f_a$	45.0	35.6	24.2	46.1
Среднее число структурных блоков в молекуле				
$m_a$	4.9	1.3	1.1	1.4
Параметры средних структурных блоков:				
C*	33.1	19.7	16.8	15.9
C <sub>a</sub> *	14.9	7.0	4.0	7.3
Σ(C <sub>n</sub> *, C <sub>n</sub> *)	18.2	12.7	12.7	8.6
N*	0.4	0.4	0.4	0.4
S*	0.5	0.2	0.2	0.2
O*	0.4	1.5	5.7	2.2

Контрольный эксперимент – смолы, полученные в процессе термоллиза без воды и катализатора; СКВ – смол, полученные в процессе термоллиза в СКВ; СВК+Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – смолы, полученные в процессе термоллиза в СКВ в присутствии каталитической добавки.

мационным колебаниям СН- ароматических колец, интенсивность ароматического триплета заметно больше в асфальтенах, выделенных из продуктов термоллиза в среде СКВ.

ИК-спектры смол представлены на рис. 6. Интенсивность ароматического триплета и ПП 1600 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах смол ниже, чем у асфальтенов. Полоса поглощения в области, относящейся к кислородсодержащим соединениям ~1728 см<sup>-1</sup> (карбонильные, эфирные и сложноэфирные группы), возрастает в смолах, выделенных из продуктов, полученных в среде СКВ, в асфальтенах данная ПП не наблюдается. Пики в области 2800–3000 см<sup>-1</sup> (валентные колебания СН<sub>2</sub>- и СН<sub>3</sub>- групп) в ИК-спектрах смол более интенсивны, чем в асфальтенах.

#### Структурно-групповые характеристики

Смолы контрольного эксперимента имеют усредненную молекулярную массу 385 а.е.м. и отношение Н/С около 1.05 (табл. 2). Термоллиз в среде СКВ без катализатора и в присутствии катализатора приводит к снижению средней молекулярной массы смол до 360 и 348 а.е.м., соответственно и увеличению соотношения Н/С до 1.09 для смол, полученных в среде СКВ без катализатора (СКВ), и 1.13 для смол, полученных в среде СКВ в присутствии катализатора (СКВ+Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>). Количество структурных блоков  $m_a$  в полученных образцах смол меняется в пределах 1.1–1.4.

При термоллизе в среде СКВ и СКВ+Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> в структурных блоках увеличивается содержание атомов кислорода (О\*) до 5.72 и 2.22 соответственно, тогда как в контрольном эксперименте это

значение равняется 1.5 и сокращается количество атомов серы и азота. Аналогичное снижение доли серы и азота было отмечено в публикации при термоллизе в СКВ нефтяного остатка [28].

В табл. 3 приведены структурно-групповые характеристики исходных и термоллизированных асфальтенов. Исходные асфальтены, выделенные из остатка Усинской нефти, имеют усредненную молекулярную массу 2280 а.е.м. В усредненной молекуле асфальтенов содержится ~162 атома углерода и 190 атомов водорода, отношение Н/С составляет 1.17. Около 55% атомов углерода в исходных асфальтенах находятся в насыщенных структурах ( $f_n + f_n$ ) и около 45% в ароматических ( $f_a$ ). Среднее число структурных блоков ( $m_a$ ) исходных асфальтенов составляет около 4.9. На средний структурный блок приходится 14.9 атомов углерода в ароматической структуре (C<sub>a</sub>\*), 0.4 атомов азота и серы (N\* и S\*) и 0.5 атомов кислорода (O\*).

После термоллиза средняя молекулярная масса и количество структурных блоков ( $m_a$ ) асфальтенов уменьшается в ряду: Исходные асф. > Контрольный эксперимент > СКВ+Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> > СКВ от 2280 до 490 а.е.м. и от 4.9 до 1.7 соответственно. Проведение термоллиза в СКВ приводит к образованию продуктов с низкой молекулярной массой, что указывает на протекание глубоких процессов деструкции. В молекулах остаточных асфальтенов, полученных в присутствии СКВ, в сравнении с контрольным экспериментом одновременно увеличивается отношение Н/С и количество атомов кислорода.

Таблица 3. Структурно-групповые характеристики исходных и термолизованных асфальтенов

Параметры	Исходные асфальтены	Продукты термолиза – термолизованные асфальтены		
		Контрольный эксперимент	СКВ	СКВ+Fe <sub>x</sub> O <sub>y</sub>
Mw, а.е.м.	2280	1365	490	606
H/C	1.17	0.92	0.94	1.08
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах				
$f_a$	45.0	77.6	60.1	61.4
Среднее число структурных блоков в молекуле				
$m_a$	4.9	3.5	1.7	1.9
Параметры средних структурных блоков:				
C*	33.1	26.7	16.5	16.5
C <sub>a</sub> *	14.9	20.7	9.9	10.1
$\Sigma(C_n^*, C_n^*)$	18.2	6.1	6.6	6.5
N*	0.4	0.5	0.6	0.6
S*	0.5	0.5	0.3	0.3
O*	0.4	1.5	3.3	5.2

Контрольный эксперимент – остаточные асфальтены, полученные в процессе термолиза без воды и катализатора; СКВ – остаточные асфальтены, полученные в процессе термолиза в СКВ; СКВ+Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> – остаточные асфальтены, полученные в процессе термолиза в СКВ в присутствии каталитической добавки.

Отношение H/C в асфальтенах уменьшается от 1.17 (для исходных) до 0.92 (полученных в процессе термолиза) за счет протекания реакций деалкилирования и ароматизации, на это также указывает увеличение значения  $f_a$ . Использование катализатора и СКВ позволяет заметно увеличить отношение H/C до 1.08 в сравнении с термолизованными асфальтенами, полученными без воды. Количество атомов кислорода в структурном блоке (O\*) увеличивается у термолизованных асфальтенов в сравнении с исходными. Для контрольного эксперимента этот показатель в сравнении с исходными увеличивается всего в 2.2 раза. Это подтверждает протекания в СКВ процессов с образованием кислородсодержащих групп.

В процессе термолиза, как в условиях СКВ, так и без воды, наиболее заметно сокращается количество насыщенных структур, т.к. они обладают меньшей энергией разрыва связей C–C, чем в ароматических структурах [15] и легче подвергаются крекингу.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены данные термического крекинга асфальтенов без воды, в среде СКВ без каталитических добавок, в среде СКВ и в присутствии каталитических добавок на основе оксидов железа. Показано, что использование СКВ при крекинге асфальтенов позволяет снизить выход твердых продуктов и увеличить выход мальтенов (в сравнении с контрольным экспериментом).

Термолиз в среде СКВ в присутствии оксидов железа, полученных *in situ*, позволяет существенно изменить состав получаемых продуктов, суммарный выход насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается более чем в 9.5 раз с 4.0 до 38.5 мас. %, а выход твердых продуктов снижается более чем в 1.5 раза с 67.0 до 41.6 мас. % в сравнении с крекингом без воды. Это объясняется преобладанием процессов деструкции высокомолекулярных компонентов над процессами поликонденсации, что подтверждается данными структурно-группового анализа смол и остаточных асфальтенов. Содержание термолизованных асфальтенов увеличивается, а смол снижается. В структурных блоках смол и термолизованных асфальтенов, полученных при термолизе в среде СКВ, увеличивается содержание атомов кислорода (O\*), что подтверждается ИК-спектроскопией и сокращается количество атомов серы (S\*) и азота (N\*). Среднее число структурных блоков уменьшается в среде СКВ, как и значение усредненной молекулярной массы.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (Проект № FWRN-2021-0005).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Al-Muntaser A.A., Varfolomeev M.A., Suwaid M.A., Yuan C., Chemodanov A.E., Feoktistov D.A., Rakhmatullin I.Z., Abbas M., Domínguez-Álvarez E., Akhmadiyarov A.A., Klochkov V.V., Amerkhanov M.I. // *J. Petroleum Sci. Enng.* 2020. V. 184. P. 106592.
2. Rana M.S., Sámano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. // *Fuel.* 2007. V. 86. P. 1216.
3. Castañeda L.C., Muñoz J.A.D., Ancheyta J. // *Catal. Today.* 2014. V. 220–222. P. 248.
4. Zhao Y., Wei F. // *Fuel Process. Technol.* 2008. V. 89. P. 933.
5. Li N., Yan B., Zhang L., Quan S.X., Hu C., Xiao X.M. // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 97. P. 116.
6. Zhu S., Jin H., Ou Z., Song M., Chen J., Guo L. // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 355. P. 118965.
7. Sharan P., Thengane S.K., Yoon T.J., Lewis J.C., Singh R., Currier R.P., Findikoglu A.T. // *Desalination.* 2022. V. 532. P. 115716.
8. Hosseinpour M., Soltani M., J. Nathwani J. // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 334. P. 130268.
9. Arcelus-Arrillaga P., Pinilla J.L., Hellgardt K., Millan M. // *Energy and Fuels.* 2017. V. 31. P. 4571.
10. Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S. // *J. Supercrit. Fluids.* 2015. V. 100. P. 70.
11. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. // *Fuel.* 2015. V. 159. P. 538.
12. Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X. // *Fuel.* 2020. V. 278. P. 118331.
13. Hosseinpour M., Ahmadi S.J., Fatemi S. // *J. Supercrit. Fluids.* 2016. V. 107. P. 278.
14. Fedyeva O.N., Shatrova A. V., Vostrikov A.A. // *J. Supercrit. Fluids.* 2014. V. 95. P. 437.
15. Kozhevnikov I. V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. // *J. Supercrit. Fluids.* 2010. V. 55. P. 217.
16. Ma Z., Xu D., Guo S., Wang Y., Wang S., Jing Z., Guo Y. // *Oxid. Met.* 2018. V. 90. P. 599.
17. Sato T., Adschiri T., Arai K., Rempel G.L., Ng F.T.T. // *Fuel.* 2003. V. 82. P. 1231.
18. Cheng Z.-M., Ding Y., Zhao L.-Q., Yuan P.-Q., Yuan W.-K. // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. P. 3187.
19. Han L., Zhang R., Bi J. // *Fuel Processing Technology.* 2009. V. 90. P. 292.
20. Liu Y., Bai F., Zhu C.-C., Yuan P.-Q., Cheng Z.-M., Yuan W.-K. // *Fuel Proc. Technology.* 2013. V. 106. P. 281.
21. Morimoto M., Sato S., Takanohashi T. // *J. Supercrit. Fluids.* 2012. V. 68. P. 113.
22. Нальгиева Х.В., Копытов М.А. // *ХТТ.* 2022. № 2. С. 34. <https://doi.org/10.31857/S0023117722020074> [*Solid Fuel Chemistry*, 2022, vol. 56, no. 2, p. 116. <https://doi.org/10.3103/S0361521922020070>].
23. Камыанов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивиритов П.П. // *Наука, Новосибирск.* 1988. P. 177.
24. Камыанов В.Ф., Болшakov Г.Ф. // *Petroleum Chem.* 1984. V. 24. P. 450.
25. Sviridenko N.N., Akimov A.S. // *J. Supercrit. Fluids.* 2023. V. 192. P. 105784.
26. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головкин А.К. // *Химия и технология топлив и масел.* 2016. №3. С. 285. [*Chemistry And Technology Of Fuels And Oils*, 2016, vol. 52, no.3, p. 285. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0705-2>].
27. Тумаян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалеев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В. // *Успехи химии.* 2015. № 6. С. 1145. [*Russian Chemical Reviews*, 2015, vol. 84, no. 11, p. 1145. <https://doi.org/10.1070/RCR4500>].
28. Eletsii P.M., Sosnin G.A., Zaikina O.O., Kukushkin R.G., Yakovlev V. // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2017. V. 10. P. 545.

## Characteristics of High Molecular Components Obtained by Thermal Destruction of Oil Residue Asphaltenes in Supercritical Water

Kh. V. Nalgieva\*, M. A. Kopytov\*\*

*Institute of Petroleum Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

\*e-mail: [nalgieva.1997@gmail.com](mailto:nalgieva.1997@gmail.com)

\*\*e-mail: [kma@ipc.tsc.ru](mailto:kma@ipc.tsc.ru)

The composition and characteristics of high-molecular components of the thermolysis products of petroleum residue asphaltenes obtained in supercritical water without/with a catalyst based on iron oxides have been studied. The experiments were carried out in an autoclave at a temperature of 450°C for 60 minutes; the catalyst was prepared in situ from iron (III) tris-acetylacetonate. The use of supercritical water and an in situ catalyst makes it possible to increase the yield of saturated and aromatic hydrocarbons by more than 9.5 times compared to the control experiment (thermolysis without water and a catalyst) and reduce the yield of solid products insoluble in chloroform. The properties of high molecular weight components isolated from thermolysis products were characterized using structural group analysis and IR spectroscopy. High molecular weight components obtained by thermolysis in supercritical water in the presence of a catalyst, in comparison with the products obtained in the control experiment, are characterized by a higher H/C ratio and content of oxygen-containing groups, as well as a lower average molecular weight.

Keywords: *supercritical water, asphaltenes, resins, coke, cracking, insoluble thermolysis products, nanoparticles, iron oxides, magnetite, hematite, maghemite*