


МРНТИ 31.21.18

**А.С. Унгарбаева<sup>1</sup> – основной автор,**   
**Е. Тілеуберді<sup>2</sup>, Х.И. Акбаров<sup>3</sup>,**  
**К.К. Сырманова<sup>4</sup>, А.М. Бердалиева<sup>5</sup>**



<sup>1</sup>Докторант, ст. преподаватель, <sup>2</sup>PhD, <sup>3</sup>Д-р хим. наук, профессор,  
<sup>4</sup>Д-р техн. наук, канд. хим. наук, профессор,  
<sup>5</sup>Канд. с.-х. наук, ст. преподаватель

ORCID

<sup>1</sup><https://orcid.org/0009-0006-5936-0360> <sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0001-9733-5015>  
<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0002-3225-2427> <sup>4</sup><https://orcid.org/0000-0002-1468-6440>  
<sup>5</sup><https://orcid.org/0000-0003-0989-340X>



<sup>1</sup>Таразский университет им. М.Х. Дулати, г. Тараз, Казахстан  
<sup>2</sup>Казахский Национальный педагогический университет им. Абая,  
г. Алматы, Казахстан  
<sup>3</sup>Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,  
г. Ташкент, Республика Узбекистан  
<sup>4</sup>Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова,  
г. Шымкент, Казахстан  
<sup>5</sup>Центрально-Азиатский Инновационный университет,  
г. Шымкент, Казахстан

@

<sup>1</sup>[ungarbaeva.aysulu@mail.ru](mailto:ungarbaeva.aysulu@mail.ru)

<https://doi.org/10.55956/BOCI7541>

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ АСФАЛЬТЕНОСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ

**Аннотация.** В статье приведен обзор процесса коксообразования при термоокислении нефтяных остатков и методы их регулирования. Рассмотрены основные причины коксоотложений, а также сделан анализ химизма окисления углеводородных соединений в нефтяных остатках. Возрастающая доля тяжелых нефтей в общем объеме мировой нефтедобычи, а также необходимость увеличения объемов производства нефтепродуктов обуславливают создание новых способов переработки такого сырья. в связи с дальнейшим углублением переработки нефти поиск путей совершенствования процесса замедленного коксования тяжелых нефтяных остатков является актуальным, так как именно этот процесс позволяет получать в больших количествах светлые дистилляты из остаточного сырья, а также не менее ценный продукт – кокс.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, термоокисление, пиролиз, углеводороды, кокс, асфальтены, гудрон.



*Унгарбаева, А.С. Особенности образования кокса при термической переработке асфальтеносодержащих систем [Текст] / А.С. Унгарбаева, Е. Тілеуберді, Х.И. Акбаров, К.К. Сырманова, А.М. Бердалиева //Механика и технологии / Научный журнал. – 2024. – №4(86). – С.304-318. <https://doi.org/10.55956/BOCI7541>*

**Введение.** Современное состояние мировой топливной промышленности характеризуется утяжелением сырья, вызванным истощением запасов легкой нефти и, как следствие, увеличением доли

добычи тяжелой высоковязкой нефти. Мировые запасы тяжелой нефти составляют 750 млрд. т., что намного превышает ресурсы легкой нефти [1].

Как известно, по доказанным запасам нефти Казахстан занимает 12 место в мире – 3.9 млрд тонн. В 2021 году добыча нефти составила 85.9 млн тонн, в 2022 году – 87 млн тонн, а добыча нефти в Казахстане в 2023 году составила 90 миллионов тонн, что на 6,9% выше показателя 2022 года, сообщил министр энергетики Алмасадам Саткалиев. Ожидается, что добыча нефти после 2024 года может достичь 100 млн.тонн [2].

Крупнейшими проектами по разработке и добычи нефти являются ТОО «Тенгизшевройл» (ТШО), «Норт Каспиан Оперейтинг Компани Б.В.» (НКОК) и «Карачаганак Петролиум Оперейтинг Б.В» (КПО). Структура добычи представлена крупнейшими мировыми компаниями, такими как Chevron (США), ExxonMobil (США), CNPC (Китай), ENI (Италия), Shell (Великобритания), Лукойл (Россия), Total (Франция) и другими.

На сегодняшний день, в связи с истощением запасов легких и средних нефтей, переработка высоковязких тяжелых нефтей является важной и актуальной проблемой для нефтеперерабатывающей промышленности.

Добыча такой нефти довольно дорогостоящий и сложный процесс. И, в связи с тем, что традиционные технологии при этом являются нерентабельными, необходимо разрабатывать новые эффективные схемы переработки тяжелых высоковязких нефтей. В них в большом количестве содержатся асфальтены, смолы, тяжелые металлы и соединения серы. Также они характеризуются высокой вязкостью и плотностью, и высокой коксуемостью. Это все усложняет процессы переработки. Поэтому с экономической точки зрения целесообразно развивать новые технологии, которые позволят получать качественные нефтепродукты с высокой разницей рыночной цены от себестоимости.

**Обсуждение научных результатов.** *Механизм окисления углеводородных соединений в нефтяных остатках.* Тяжелая нефть содержит значительное количество асфальтеновых компонентов, представляющих собой макромолекулярные соединения, состоящие из агрегатов полициклических ароматических углеводородов, имеющих также боковые алкильные группировки и включающих в себя гетероатомы и металлы [3,4].

Тяжелая нефть и природные битумы имеют плотность, превышающую 920 кг/м<sup>3</sup>, и вязкость, достигающую 10000 мПа·с и более. Кроме того, тяжелое углеводородное сырье характеризуется низким содержанием бензиновых и дизельных фракций (не более 30% об.), высоким содержанием гетероатомов (S, N, O), а также высокомолекулярных компонентов: твердых парафинов (до 25% мас.), смол и асфальтенов (до 50% мас.) [5]. Особенности состава и физико-химических свойств обуславливают проблемы переработки тяжелого углеводородного сырья в первую очередь в связи с высоким содержанием асфальтенов, в которых концентрируется основная часть гетероатомов (S, N, O) и металлов (главным образом V и Ni) исходного сырья. Кроме того, элементный состав тяжелых нефтяных систем характеризуется низким отношением Н/С, определяя их склонность к образованию кокса. Следует отметить, что при рассмотрении проблем и перспектив нефтепереработки к тяжелому углеводородному сырью, помимо нативных тяжелых и битуминозных нефтей, относятся остатки атмосферной и вакуумной перегонки – мазуты и гудроны, асфальто-смолистые концентраты и т. п., также имеющие высокое содержание асфальтенов [6].

В процессах нефтепереработки асфальтены становятся прекурсорами коксообразования, а также служат причиной необратимой дезактивации катализаторов. В связи с этим нефть с высоким содержанием асфальтенов считается нежелательным сырьем нефтепереработки при получении качественных нефтепродуктов, таких как светлые дистилляты и углеродные материалы.

Снижение запасов и объемов добычи маловязких, так называемой «легкой» нефти во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и российских, вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот нетрадиционных, сравнительно новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь – тяжелой нефти и природных битумов. Россия считается третьей после Канады и Венесуэлы страной по запасам тяжелых углеводородных ресурсов, которые, по различным оценкам, составляют 6,3-13,4 млрд. тонн [7].

Возрастающая доля тяжелой нефти в общем объеме мировой нефтедобычи, а также необходимость увеличения объемов производства нефтепродуктов обуславливают создание новых способов переработки такого сырья. Эти процессы должны быть направлены на увеличение выхода дистиллятных фракций для последующего производства моторных топлив и масел. Однако тенденция к увеличению доли добычи тяжелой нефти вызывает необходимость разработки оптимальных методов ее переработки, что, в частности, касается асфальтовых компонентов. В связи с этим актуальной задачей для исследований стало изучение структуры, физико-химических и других свойств асфальтенов.

Множество работ было направлено на изучение структурных особенностей асфальтенов. Так, например, в работе [3,5] была предпринята попытка охарактеризовать асфальтены с помощью комплексного анализа с использованием эксклюзионной хроматографии, матрично-активированной лазерной ионизации, ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа. Также методом микрокалориметрии определялась энергия взаимодействия асфальтенов со смолистой сольватной оболочкой [8]. В работе [9] сравнивались асфальтовые отложения, осажденные в различных условиях. Кроме того, в последние годы значительный интерес вызывает определение кинетических параметров разложения высокомолекулярных нефтяных остатков. В частности, в различных работах определялись константы скорости реакции и энергия активации пиролитического разложения асфальтенов при разных температурах [10-11] и их зависимость от химического состава и характеристик исходной нефти [12-14].

Тем не менее на сегодняшний день литературные источники содержат недостаточно информации о термодинамических параметрах пиролиза нефтяных асфальтенов, таких как энтропия, энтальпия и энергия Гиббса, а также о параметрах термолиза смесей высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти – остатков атмосферной и вакуумной перегонки. Исследования термодинамических функций представляют ценность при моделировании и оптимизации высокотемпературных процессов нефтепереработки и могут быть использованы для определения различий в свойствах асфальтенов, полученных из исходной нефти и ее остатков.

При осуществлении промышленных термических процессов переработки нефтяного сырья следует учитывать его термостабильность. Она определяется групповым химическим и фракционным составом этого сырья.

При близком групповом химическом составе сырья его термостабильность будет снижаться по мере утяжеления фракционного состава.

Для разных НДС неодинаково характерно влияние их состава на термическое разложение. Например, чем длиннее и сложнее молекулы соединений, содержащихся в масляных фракциях, тем легче они разлагаются под действием высокой температуры [15]. Известно, что термическая устойчивость соединений повышается в ряду n-алканы – изоалканы – циклоалканы – ароматические – нафтеноароматические – полициклические ароматические углеводороды.

Опыты по выявлению термоустойчивости нефтяных остатков описаны в [16], их проводили на установке высокотемпературного нагрева. За критерий термоустойчивости принимали время, в течение которого установка работала без повышения давления. Условия опытов: температура на выходе из реактора 490°C, давление на входе в реактор 2,5 МПа. При возрастании давления до 3,5 МПа вследствие закоксовывания змеевиков реактора опыт прекращали. В таблице 1 приведены результаты термоустойчивости нефтяных остатков и их смесей.

Наименьшей термоустойчивостью обладает смола пиролиза, наибольшей – экстракт от селективной очистки остаточного масла. Обогащение сырья ароматическими углеводородами значительно повышает его термическую стабильность [17].

Таблица 1

Термоустойчивость нефтяных остатков и их смесей

Нефтяные остатки	Время, мин.
Гудрон	240
Крекинг остаток	180
Смола пиролиза	120
Смола пиролиза: экстракт	
90:10	210
72:25	270
50:50	300
35:65	270
Крекинг остаток: экстракт	
90:10	270
72:25	330
50:50	360
35:65	300

Скорость разложения соединений возрастает с повышением температуры и в определенных температурных интервалах (400-450°C) подчиняется закону Ван-Гоффа, согласно которому с повышением температуры на каждые 10°C скорость реакций разложения увеличивается в 2 раза [18].

Окисление компонентов нефтяных остатков – исключительно сложный процесс, развитие которого в различных направлениях определяется как конкретными условиями эксплуатации, так и химическим составом продукта. Первичными продуктами окисления углеводородных соединений являются гидроперекиси. Процесс развивается по радикально-цепному механизму, и, таким образом, его можно считать автокаталитическим. Гидроперекиси в дальнейшем разлагаются и превращаются в другие кислородсодержащие

соединения. В реакции окисления вовлекаются все новые и новые компоненты. Некоторые продукты окисления распадаются с разрывом углеродной цепи. Одновременно развиваются и реакции конденсации и окислительной полимеризации. Состав продуктов превращения все время изменяется и обогащается новыми веществами. В результате в зависимости от условий и химического состава в окисленном остатке могут накапливаться следующие продукты: низкомолекулярные и высокомолекулярные кислоты, оксикислоты, спирты, альдегиды, кетоны, фенолы и другие вещества. Образующиеся оксикислоты дают начало сложным эфирам и непредельным кислотам. Окислительная полимеризация фенолов и других ароматических производных и конденсация альдегидов и кетонов приводит к накоплению смол, асфальтенов, асфальтогеновых кислот, карбенов и карбоидов. Механизм окисления углеводов, намеченный результатами многочисленных исследований, с достаточной определенностью охватывается рядом теорий. Самой распространенной является пероксидная теория окисления [19,20]. Основное положение этой теории заключается в том, что при автоокислении кислород присоединяется к окисляемому телу в виде целой молекулы, переходящей при этом в активное состояние. Образующиеся при окислении перекиси содержат группу  $-O-O-$ , в которой половина кислорода находится в слабосвязанном активном состоянии, и легко реагирует с другими веществами. Они могут окислять как исходное, так и другие вещества. Неоднократно наблюдалось, что при добавлении перекисей резко ускоряется окислительный процесс. Таким образом реакция окисления, проходящая через образование перекисей является автокаталитической и идет по радикально-цепному механизму.

Под цепными обычно понимаются такие реакции, в результате которых, наряду с конечными продуктами, всегда образуются активированное исходное вещество или нестойкие промежуточные соединения. Энергия, получающаяся в результате химической реакции, при цепном процессе не рассеивается равномерно между всеми молекулами, а передается в большей части какой-либо из них, тем самым активируя ее. Благодаря этому реакция многократно повторяется, под влиянием лишь незначительного толчка извне.

Выяснение причины и установление механизма этих нежелательных явлений в сложных смесях углеводородных соединений может быть дано лишь на основании изучения окисляемости индивидуальных компонентов различных классов и типов структуры, а также простых смесей этих соединений. Только глубокое изучение природы и механизма окисления может привести к рациональному подбору:

- 1) добавок и компонентов в целях исправления качества масел из природных нефтей;
- 2) структур индивидуальных компонентов и других соединений в целях составления синтетических масел [21].

При низкотемпературном окислении в жидкой фазе первичные продукты окисления способны как на дальнейшее окисление в сторону продуктов кислого характера, так и на глубокую полимеризацию в сторону смолистых веществ [19]. Установлено, что при монотонном возрастании температуры размягчения в зависимости от продолжительности окисления, взаимные превращения углеводов вероятнее всего происходят по схеме (рис. 1).



Рис. 1. Превращения углеводородов в зависимости от продолжительности окисления

Установление строения последних представляет значительные трудности. Фармер объясняет механизм образования смол через перекиси, как конденсацию последних с углеводородами в сторону образования диалкилперекисей, в свою очередь дающих новые перекиси, продолжающие цепную реакцию конденсации [20,21]. Склонность к химическим превращениям зависит от состава нефтяного остатка и прежде всего от наличия легкоокисляющихся групп и связей в молекулах. Окисляемость высокомолекулярных углеводородов подробно была изучена Н.И. Черножуковым и С.Э. Крейном [21]. На основании обширного экспериментального материала об исследованиях окисляемости искусственных смесей углеводородов пришли к выводу, что ароматические углеводороды, находясь в смеси с нафтеновыми, защищают последние от окисления, причем степень их влияния зависит от строения и концентрации в смеси. Тормозящее действие ароматических углеводородов авторы объясняют антиокислительными свойствами продуктов их окисления. Основные выводы из этих работ можно конкретизировать в следующих положениях:

– *нафтеновые углеводороды* легко вступают в реакции окисления при повышенных температурах и подвержены окислительному воздействию кислорода, причем окисляемость их возрастает с повышением среднего молекулярного веса фракций. Ароматические углеводороды в определенных концентрациях тормозят окисление нафтенов. Окисление легче всего идет по месту присоединения боковых цепей или соприкосновения циклов, то есть по месту третичного атома углерода. Наличие четвертичного атома углерода, особенно в конце боковой цепи, увеличивает стойкость углеводорода против окисления. Присоединение кислорода сопровождается разрывом кольца. Чем выше молекулярная масса, больше число циклов, короче и разветвленнее боковые цепи, тем легче идет окисление, главными продуктами которого являются кислоты и оксикислоты. Наиболее стабильны по отношению к кислороду нафтены с небольшим числом циклов и длинными боковыми цепями. Продуктами окисления являются в основном кислоты и оксикислоты и лишь в незначительных количествах имеются продукты уплотнения как результат конденсации первичных продуктов окисления (альдегидов, кетонных).

– *ароматические углеводороды* в целом менее склонны к окислению, чем нафтены. По мере увеличения молекулярной массы, числа циклов стойкость к окислению уменьшается. Наличие боковых цепей резко увеличивает возможность окисления. Так же, как и у нафтеновых углеводородов, легче всего окисление идет при наличии в цепи третичного атома углерода. Системы с конденсированными бензольными кольцами более устойчивы, чем углеводороды рядов дифенил- и трифенилметана. Окисление идет, как правило, без разрыва ароматического кольца. Поэтому за счет окисления боковых цепей образуются в основном кислоты, а

ароматические ядра окисляются до фенолов, фенолокислот и ароматических кислот, которые в дальнейшем уплотняются в смолистые продукты.

– гибридные нафтоароматические системы с боковыми парафиновыми цепями активно реагируют с кислородом и образуют за счет нафтеновых колец и боковых цепей преимущественно кислые продукты окисления, а за счет ароматической части молекулы – продукты конденсации. При окислении углеводородов этого типа или смесей углеводородов различного строения в первую очередь действие кислорода направляется на боковые цепи, затем окисляются нафтеновые кольца и уже под конец ароматические.

– при окислении смесей углеводородов ароматические углеводороды оказывают тормозящее действие на реакции окисления нафтенов. Это объясняется тем, что продукты окисления ароматических углеводородов – фенолы – обладают антиокислительными функциями [25,26].

– парафиновые углеводороды при окислении, в отличие от непредельных и ароматических, образуют мало продуктов уплотнения, давая преимущественно низкомолекулярные кислые и нейтральные продукты окисления [22].

При термической переработке выделенных из остаточных нефтепродуктов асфальтенов выделяется кокс, летучие (испаряющиеся при данной температуре) продукты и  $5\pm 3\%$  мас. суммы масел и смол – продуктов легче исходных асфальтенов, но не испаряющихся при данной температуре.

Из литературных данных [23-25] следует, что асфальтены при термопереработке непосредственно крекируются и агрегируются по схеме (рис. 2).

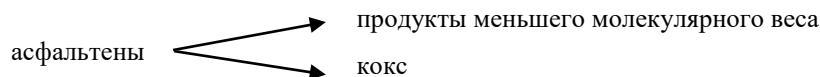


Рис. 2. Схема крекирования и агрегации асфальтенов при термообработке

Кинетика разложения асфальтенов, свойства образующихся карбенов, карбоидов и продуктов меньшего молекулярного веса описаны следующей схемой радикально-цепной. Например, по следующей схеме с образованием устойчивого радикала (рис. 3):

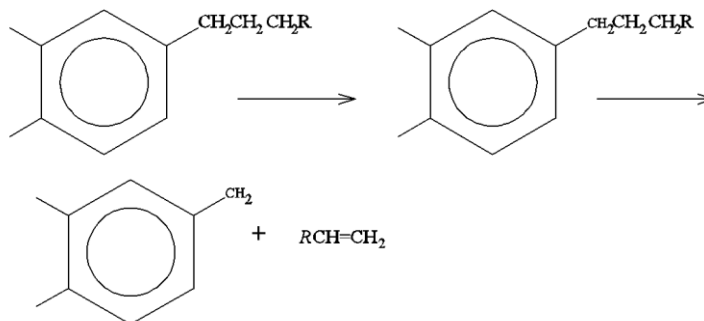


Рис. 3. Образование устойчивого радикала после изомеризации

1.  $\dot{A}$  (молекула асфальтенов)  $\rightarrow \dot{A}_1 + \dot{R}$  реакция инициирования цепей.

В молекулах асфальтенов слабейшей связью является связь типа  $ArCH_2-R$  и при распаде при реакции образуются устойчивые радикалы бензольного типа, у которых свободная валентность сопряжена с системой  $\pi$ -электронов конденсированных ароматических колец.

Реакция продолжения цепи:



Конденсированные ароматические соединения обладают высоким сродством к радикалам, увеличивающимся с ростом числа конденсированных колец (табл. 2).

Радикал  $A_1\dot{A}$  после изомеризации распадается с отщеплением стабильных молекул:

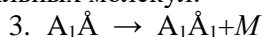
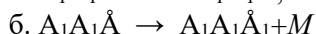
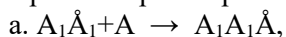


Таблица 2

Относительная скорость присоединения метильных радикалов к молекулам ароматических и непредельных соединений

Наименование соединения	Относительная константа скорости реакции присоединения (константа скорости реакции $\dot{C}H_3 + C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\dot{C}H_3$ принята за 1)
Бензол	1
Этилен	85
1,3-бутадиен	5225
Нафталин	2
Антрацен	820
Нафтацен	9250

При повторении реакций:



Образуются высокомолекулярные продукты конденсации, более ароматизованные, чем исходные асфальтены за счет отщепления неароматизованных и малоароматизованных молекул  $M$ .

Судя по молекулярному весу карбенов (115000-140000), длина цепи, приводящая к образованию  $(A_1)_x$ , более 100 звеньев и несколько снижается с увеличением температуры.

Молекулы  $(A_1)_x$  и радикалы  $(\dot{A}_1)_x$  содержат те же структуры, что и асфальтены, и вступают в те же реакции, что и приводит в основном к образованию сшитого полимера – карбоидов, небольшая часть продуктов поликонденсации остается в виде линейного полимера – карбенов.

Термолиз асфальтенов в растворах имеет совершенно другой характер, кинетика коксообразования определяется в значительной степени свойствами растворителя [26,27]. В таблице 3 приведены результаты термолиза асфальтенов из крекинг-остатка в растворах антраценового масла – высокоароматизированного продукта, являющегося очень хорошим растворителем асфальтенов.

При повышении температуры растворимость асфальтенов в малоароматизованном растворителе снижается, происходит выделение капель второй жидкой фазы – асфальтенов, которые, имея значительно большую плотность, оседают, на дне реактора образуется слой асфальтенов,



который коксуется. При высокой температуре медленно оседающие мелкие капли успевают закоксуываться, образуя шарообразные частицы кокса.

Таблица 3

Образование кокса при переработке асфальтенов из крекинг-остатка в растворах антраценового масла

Температура, °С	Продолжительность, минут	Концентрация асфальтенов в растворе, % мас.	Выход кокса, % мас. на исходные асфальтены
380	60-240	5-40	Следы
380	60	50	20,0
380	120	50	25,5
380	180	50	31,6
380	240	50	47,2
410	60	10-50	Следы
410	60	60	6,1
410	60	70	41,2

Таким образом, образование кокса происходит только при наличии фазы асфальтенов, образующейся в плохих растворителях в результате осаждения асфальтенов, в хороших – при застудневании раствора.

Влияние свойств растворителя на выделение фазы асфальтенов существенно меняется при относительно небольшом изменении его состава.

В таблице 4 приведены данные по термолитизу асфальтенов в смеси антраценового масла с парафином, являющимся антирастворителем (осадителем) асфальтенов.

Таблица 4

Выход кокса при термическом разложении асфальтенов в растворах смесей антраценового масла с парафином

Температура, °С	Продолжительность термолитиза, час	Состав раствора, % мас.			Выход кокса, % мас. на исходные асфальтены
		Асфальтены	Парафины	Антраценовое масло	
380	1	10	0	90	0
380	1	10	10	80	0
380	1	10	20	70	19,9
410	0,5	10	0	90	0
410	0,5	10	30	60	10,3

Содержание 22,2% мас. парафина в смеси с антраценовым маслом при 380°С и 33,3% мас. при 410°С приводит к осаждению асфальтенов, и коксообразование идет так же, как в плохом растворителе асфальтенов. С другой стороны, термолитиз асфальтенов из битума деасфальтизации, относительно малоароматизованных, в трансформаторном масле, идет как в хорошем растворителе, пороговая концентрация асфальтенов в растворе, при которой образуется кокс, при 410°С равна 55% мас. Образование кокса при термическом разложении нефтяных смол происходит по схеме (рис. 4).

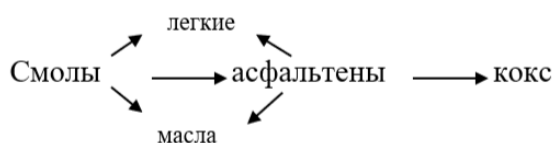


Рис. 4. Схема образования кокса при термическом разложении смол

Кокс образуется только при достижении некоторой пороговой концентрации асфальтенов в растворе – 50% мас. при 380°C и 60% мас. при 410°C; при концентрации асфальтенов меньшей пороговой, кокс не образуется [20,23].

При термическом разложении асфальтенов из крекинг-остатка в растворах трансформаторного масла, малоароматизованного продукта, плохом растворителе асфальтенов, коксообразование происходило при любой концентрации асфальтенов. При температурах 390°C асфальтены осаждались на дне автоклава и далее коксовались. При 410°C из жидкой фазы после коксования отфильтровывались шарообразные частицы кокса.

Однако кокс начинает образовываться только при достижении максимального выхода асфальтенов, что не соответствует обычным закономерностям последовательных реакций.

При термическом разложении смол в открытой системе, с отводом легких продуктов разложения, испаряющихся при температуре реакции, выходы продуктов реакции меняются с увеличением времени реакции [28, 29]. Эти нефтяные остатки характеризуются сложным химическим составом и агрегатным состоянием отдельных компонентов, строением, свойствами и размерами частиц структурных образований, уровнем молекулярного взаимодействия в системе [30].

Преобразование компонентов исходного сырья происходит в результате последовательно–параллельных реакций, протекающих преимущественно по радикально-цепному механизму. Однако кокс начинает образовываться только при достижении максимального выхода асфальтенов, что не соответствует обычным закономерностям последовательных реакций.

При термическом разложении смол в открытой системе, с отводом легких продуктов разложения, испаряющихся при температуре реакции, выходы продуктов реакции меняются с увеличением времени реакции [31]. Анализ реакций, типичных для термических процессов показывает, что термодинамическая вероятность их протекания возрастает с повышением температуры.

**Заключение.** Современное состояние мировой нефтяной промышленности показывает, что запасы легкого углеводородного сырья уже в ближайшей перспективе будут не способны в полной мере удовлетворить спрос на светлые нефтепродукты.

Одной из важнейших характеристик асфальтенов является термическая стабильность, обуславливающая их реакционную способность и особенности взаимодействия с компонентами нефти в деструктивных процессах. Термическая стабильность и направленность превращений асфальтеновых молекул зависят от их химической природы и структурной организации. Несмотря на многочисленные исследования данных аспектов до сих пор остаются открытыми вопросы, связанные с качественным и количественным составом асфальтеновых молекул, их структурными особенностями,

установления общих законов, описывающих взаимосвязь структура-свойство, а также с избыточное коксообразование, приводящее к осаждению кокса на катализаторе и закупорке устьев пор, вследствие чего снижается активность катализатора и ограничивается глубина превращения сырья.

Получение комплексных систематизированных данных о закономерностях термических превращений асфальтенов является необходимым условием для разработки прогрессивных технологий рационального использования тяжелой нефти, которые должны основываться на детальном изучении свойств, состава, молекулярной и надмолекулярной структуры асфальтенов, а также их поведения в термических, термокаталитических и гидрогенизационных процессах облагораживания тяжелого углеводородного сырья.

#### Список литературы

1. Вьюков М.Г. К вопросу о мировых тенденциях в добыче нефти [Текст] / М.Г. Вьюков // Вопросы отраслевого управления. – 2016. – № 3. – С. 49-59.
2. Койшекен Б.Т. Современное состояние углеводородных ресурсов Казахстана // Современная техника и технологии. – 2013. – № 2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://technology.snauka.ru/2013/02/1634>. Дата обращения: 14.07.2023.
3. Kapustin V.M., Glagoleva V.F. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (Review) // Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56. – No 1. – P. 1-9.
4. Магарил, Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти [Текст]: учебное пособие для вузов / Р.З. Магарил. – М.: Книжный дом «Университет», 2016. – 280 с.
5. Хаджиев, С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки [Текст] / С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт. – М.: Наука, 2012. – 222 с.
6. Анчита, Х. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы [Текст] / Х. Анчита, Дж. Спейт. – СПб.: Профессия, 2012. – 384 с.
7. Абукова Л.А. Перспективы развития нефтегазового комплекса России [Текст] / Л.А. Абукова, В.Л. Шустер // Экспозиция нефть газ. – 2016. – № 7. – С. 12-15.
8. Du H. et al. Effects of the temperature and initial hydrogen pressure on the isomerization reaction in heavy oil slurry-phase hydrocracking // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 2. – P. 626-633.
9. Халикова Д.А. Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов [Текст] / Д.А. Халикова, С.М. Петров, Н.Ю. Башкирцева // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – № 3. – С. 217-221.
10. Liu M. et al. Transformation of sulfur compounds in the hydrotreatment of supercritical fluid extraction subfractions of Saudi Arabia atmospheric residua // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 2. – P. 702-710.
11. Hurt M.R. et al. Comparison of the structures of molecules in coal and petroleum asphaltene by using mass spectrometry // Energy & fuels. – 2013. – Vol. 27. – No. 7. – P. 3653-3658.
12. Tang W. et al. Structural comparison of asphaltene of different origins using multi-stage tandem mass spectrometry // Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 3. – P. 1309-1314.
13. Петрова Л.М. Фракционирование асфальтенов из тяжелой нефти полярным растворителем и их характеристика [Текст] / Л.М. Петрова, Н.А. Аббакумова, И.М. Зайдуллин, Д.Н. Борисов // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53. – № 2. – С. 94-100.
14. Корзун, Н.В. Термические процессы переработки нефти [Текст] / Н.В. Корзун, Р.З. Магарил. – М.: КДУ, 2008. – 96 с.

15. Wang F. et al. Coke formation of heavy oil during thermal cracking: New insights into the effect of olefinic-bond-containing aromatics //Fuel. – 2023. – Vol. 336. – P. 127138.
16. Jin X. et al. Insights into coke formation during thermal reaction of six different distillates from the same coal tar //Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 211. – P. 106592.
17. Лесин В.И. Окислительный крекинг нефти пероксидом водорода в присутствии наночастиц оксида железа [Текст] / В.И. Лесин, С.В. Лесин, Е.В. Иванов //Наногетерогенный катализ. – 2017. – Т. 2. – №. 1. – С. 38-42.
18. Speight, J.G. The chemistry and technology of petroleum. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 953 p.
19. Капустин, В.М. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти [Текст] / В.М. Капустин. – М.: КолосС, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2012. – 459 с.
20. Сироткина, Л.В. Справочник по химии [Текст]: справочное пособие / Л.В. Сироткина, Р.О. Сироткин. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2015. – 99 с.
21. Нефтегазовая промышленность. Смолистый комплекс [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://neftelib.ru/neft-slovar-list/s/397/index.shtml>.
22. Петрова А.В. Реакционная способность новых пространственно-затруднённых фенолов в качестве ингибитора окисления 1,4-диоксана [Текст] / А.В. Петрова, Г.Г. Гарифуллина //Молодой ученый. – 2017. – № 3 (137). – С. 24-27.
23. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: Monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies //Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30. – No. 6. – P. 4494-4503.
24. McKenna A. M. et al. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation //Energy & fuels. – 2013. – Vol. 27. – No. 3. – P. 1246-1256.
25. Копытов М.А. Изменения структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов тяжелых нефтей в процессе первичной переработки [Текст] / М.А. Копытов, А.К. Головки //Нефтехимия. – 2017. – Т. 57. – № 1. – С. 41-48.
26. Liu B. et al. Mechanism of asphaltene aggregation induced by supercritical CO<sub>2</sub>: insights from molecular dynamics simulation //RSC advances. – 2017. – Vol. 7. – No. 80. – P. 50786-50793.
27. Chacón-Patiño M.L. et al. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry //Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 10. – P. 6330-6341.
28. Гринько А.А. Термолиз нефтяных асфальтенов и их фракций [Текст] / А.А. Гринько, А.К. Головки //Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 1. – С. 43-48.
29. Alkhalidi S., Husein M. M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst //Energy & fuels. – 2014. – Vol. 28. – No. 1. – P. 643-649.
30. Mahapatra N. et al. Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: A study on char characterization //Fuel. – 2015. – Vol. 152. – P. 29-37.
31. Guo A. et al. Investigation on shot-coke-forming propensity and controlling of coke morphology during heavy oil coking //Fuel processing technology. – 2012. – Vol. 104. – P. 332-342.

*Материал поступил в редакцию 05.09.24.*

**А.С. Унгарбаева<sup>1</sup>, Е. Тілеуберді<sup>2</sup>, Х.И. Акбаров<sup>3</sup>, К.К. Сырманова<sup>4</sup>, А.М. Бердалиева<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз қ., Қазақстан*

<sup>2</sup>*Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университеті,  
Алматы қ., Қазақстан*

<sup>3</sup>*Мирзо Ұлықбек атындағы Өзбекстан ұлттық университеті,  
Ташкент қ., Өзбекстан Республикасы*

<sup>4</sup>*М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент қ., Қазақстан*

<sup>5</sup>*Орталық Азия Инновациялық университеті, Шымкент қ., Қазақстан*

#### **ҚҰРАМЫНДА АСФАЛЬТ БАР ЖҮЙЕЛЕРДІ ТЕРМИЯЛЫҚ ӨНДЕУ КЕЗІНДЕ КОКС ТҮЗІЛУ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ**

**Аңдатпа.** Мақалада мұнай қалдықтарының термо тотығуындағы кокс түзілу процесіне және оларды реттеу әдістеріне шолу берілген. Кокс шөгінділерінің негізгі себептері қарастырылып, мұнай қалдықтарындағы көмірсутек қосылыстарының тотығу химиясы талданды. Әлемдік мұнай өндірудің жалпы көлеміндегі ауыр мұнайдың өсіп келе жатқан үлесі, сондай-ақ мұнай өнімдерін өндіру көлемін ұлғайту қажеттілігі осындай шикізатты қайта өңдеудің жаңа тәсілдерін жасауға негіз болады. Мұнай өңдеуді одан әрі тереңдетуге байланысты ауыр мұнай қалдықтарын баяу кокстеу процесін жетілдіру жолдарын іздеу өзекті болып табылады, өйткені бұл процесс қалдық шикізаттан жеңіл дистилляттарды, сондай-ақ кем емес құнды өнім – коксты көп мөлшерде алуға мүмкіндік береді.

**Тірек сөздер:** ауыр мұнай, термототығу, пиролиз, көмірсутектер, кокс, асфальтендер, гудрон.

**A.S. Ungarbaeva<sup>1</sup>, E. Tileuberdi<sup>2</sup>, H.I. Akbarov<sup>3</sup>, K.K. Syrmanova<sup>4</sup>, A.M. Berdalieva<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan*

<sup>2</sup>*Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan*

<sup>3</sup>*National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, Tashkent, Uzbekistan*

<sup>4</sup>*M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan*

<sup>5</sup>*Central Asian Innovation University, Shymkent, Kazakhstan*

#### **FEATURES OF COKE FORMATION DURING THERMAL PROCESSING OF ASPHALTCONTAINING SYSTEMS**

**Abstract.** The article provides an overview of the process of coke formation during thermal oxidation of oil residues and methods for their regulation. The main causes of coke deposits are considered, and an analysis of the chemistry of oxidation of hydrocarbon compounds in oil residues is made. The increasing share of heavy oils in the total volume of world oil production, as well as the need to increase the volume of oil products, determine the creation of new methods for processing such raw materials. In connection with the further deepening of oil refining, the search for ways to improve the process of delayed coking of heavy oil residues is relevant, since this process allows obtaining large quantities of light distillates from residual raw materials, as well as an equally valuable product – coke.

**Keywords:** heavy oil, thermal oxidation, pyrolysis, hydrocarbons, coke, asphaltenes, tar.

### References

1. V'yukov M.G. K voprosu o mirovykh tendentsiyakh v dobyche nefti [On the issue of global trends in oil production] //Voprosy otraslevogo upravleniya. – 2016. – No. 3. – P. 49-59. [in Russian].
2. Koysheken B.T. Sovremennoye sostoyaniye uglevodorodnykh resursov Kazakhstana [Current state of hydrocarbon resources of Kazakhstan]//Sovremennaya tekhnika i tekhnologii [Modern equipment and technology]. – 2013. – No. 2 [Electronic resource]. - Access mode: <https://technology.snauka.ru/2013/02/1634>. Date of access: 14.07.2023. [in Russian].
3. Kapustin V.M., Glagoleva V.F. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (Review) //Petroleum Chemistry. – 2016. – Vol. 56. – No 1. – P. 1-9.
4. Magaril, R.Z. Teoreticheskiye osnovy khimicheskikh protsessov pererabotki nefti [Theoretical Foundations of Chemical Processes of Oil Refining]: a textbook for universities. – Moscow: Book House "University", 2016. – 280 p. [in Russian].
5. Khadzhiyev, S.N., Shpirt, M.YA. Mikroelementy v neft'yakh i produktakh ikh pererabotki [Microelements in oils and products of their processing]. – Moscow: Science, 2012. – 222 p. [in Russian].
6. Anchita, KH., Speyt, Dzh. Pererabotka tyazhelykh neftey i neftyanykh ostatkov. Gidrogenizatsionnyye protsessy [Processing of heavy oils and oil residues. Hydrogenation processes]. – St. Petersburg .: Profession, 2012. – 384 p. [in Russian].
7. Abukova L.A., Shuster V.L. Perspektivy razvitiya neftegazovogo kompleksa Rossii [Prospects for the development of the oil and gas complex of Russia] //Ekspozitsiya nef't' gaz [Oil and gas exposure]. – 2016. – No. 7. – P. 12-15. [in Russian].
8. Du H. et al. Effects of the temperature and initial hydrogen pressure on the isomerization reaction in heavy oil slurry-phase hydrocracking //Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 2. – P. 626-633.
9. Khalikova D.A., Petrov S.M., Bashkirtseva N.YU. Obzor perspektivnykh tekhnologiy pererabotki tyazhelykh vysokovyazkikh neftey i prirodnykh bitumov [Review of promising technologies for processing heavy high-viscosity oils and natural bitumens] //Bulletin of the Kazan Technological University. – 2013. – No. 3. – P. 217-221. [in Russian].
10. Liu M. et al. Transformation of sulfur compounds in the hydrotreatment of supercritical fluid extraction subfractions of Saudi Arabia atmospheric residua //Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 2. – P. 702-710.
11. Hurt M.R. et al. Comparison of the structures of molecules in coal and petroleum asphaltenes by using mass spectrometry //Energy & fuels. – 2013. – Vol. 27. – No. 7. – P. 3653-3658.
12. Tang W. et al. Structural comparison of asphaltenes of different origins using multi-stage tandem mass spectrometry //Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 3. – P. 1309-1314.
13. Petrova L.M., Abbakumova N.A., Zaydullin I.M., Borisov D.N. Fraktsionirovaniye asfal'tenov iz tyazhelyy nef'ti polyarnym rastvoritelem i ikh kharakteristika [Fractionation of asphaltenes from heavy oil with a polar solvent and their characterization] //Petrochemistry. – 2013. – Vol. 53. – No 2. – P. 94-100. [in Russian].
14. Korzun N.V., Magaril R.Z. Termicheskiye protsessy pererabotki nef'ti [Thermal processes of oil refining]. – Moscow: KDU, 2008. – 96 p. [in Russian].
15. Wang F. et al. Coke formation of heavy oil during thermal cracking: New insights into the effect of olefinic-bond-containing aromatics //Fuel. – 2023. – Vol. 336. – P. 127138.

16. Jin X. et al. Insights into coke formation during thermal reaction of six different distillates from the same coal tar //Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 211. – P. 106592.
17. Lesin V.I., Lesin S.V., Ivanov Ye.V. Okislitel'nyy kreking nefiti peroksidom vodoroda v prisutstvii nanochastits oksida zheleza [Oxidative cracking of oil with hydrogen peroxide in the presence of iron oxide nanoparticles] //Nanogeterogennyy kataliz [Nanoheterogeneous catalysis]. – 2017. – Vol. 2. – No. 1. – P. 38-42. [in Russian].
18. Speight, J.G. The chemistry and technology of petroleum. – Boca Raton: CRC Press, 2014. – 953 p.
19. Kapustin, V.M. Tekhnologiya pererabotki nefiti. V 4-kh chastyakh. Chast' pervaya. Pervichnaya pererabotka nefiti [Oil refining technology. In 4 parts. Part one. Primary oil refining]. – Moscow: KolosS, Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2012. – 459 p. [in Russian].
20. Sirotkina, L.V., Sirotkin, R.O. Spravochnik po khimii [Handbook of Chemistry]: reference manual. – Kazan': Kazan. gos. energ. un-t, 2015. – 99 p. [in Russian].
21. Oil and gas industry. Resin complex [Electronic resource]. – Access mode: <http://neftelib.ru>neft-slovar-list/s/397/index.shtml>. [in Russian].
22. Petrova A.V., Garifullina G.G. Reaktsionnaya sposobnost' novykh prostranstvenno-zatrudnonnykh fenolov v kachestve ingibitora okisleniya 1,4-dioksana [Reactivity of new sterically hindered phenols as an inhibitor of 1,4-dioxane oxidation] //Molodoy uchenyy [Young scientist]. – 2017. – No. 3 (137). – P. 24-27. [in Russian].
23. Evdokimov I.N., Fesan A.A., Losev A.P. New answers to the optical interrogation of asphaltenes: Monomers and primary aggregates from steady-state fluorescence studies //Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30. – No. 6. – P. 4494-4503.
24. McKenna A. M. et al. Heavy petroleum composition. 3. Asphaltene aggregation //Energy & fuels. – 2013. – Vol. 27. – No. 3. – P. 1246-1256.
25. Kopytov M.A., Golovko A.K. Izmeneniya strukturno-gruppovykh kharakteristik smol i asfal'tenov tyazhelykh neftey v protsesse pervichnoy pererabotki [Changes in structural and group characteristics of resins and asphaltenes of heavy oils during primary processing] //Neftekhimiya [Petrochemistry]. – 2017. – Vol. 57. – No. 1. – P. 41-48. [in Russian].
26. Liu B. et al. Mechanism of asphaltene aggregation induced by supercritical CO<sub>2</sub>: insights from molecular dynamics simulation //RSC advances. – 2017. – Vol. 7. – No. 80. – P. 50786-50793.
27. Chacón-Patiño M.L. et al. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry //Energy & Fuels. – 2015. – Vol. 29. – No. 10. – P. 6330-6341.
28. Grin'ko A.A., Golovko A.K. Termoliz neftyanykh asfal'tenov i ikh fraktsiy [Thermolysis of petroleum asphaltenes and their fractions] //Neftekhimiya [Petrochemistry]. – 2014. – Vol. 54. – No. 1. – P. 43-48. 29. [in Russian].
29. Alkhaldi S., Husein M. M. Hydrocracking of heavy oil by means of in situ prepared ultradispersed nickel nanocatalyst //Energy & fuels. – 2014. – Vol. 28. – No. 1. – P. 643-649.
30. Mahapatra N. et al. Pyrolysis of asphaltenes in an atmospheric entrained flow reactor: A study on char characterization //Fuel. – 2015. – Vol. 152. – P. 29-37.
31. Guo A. et al. Investigation on shot-coke-forming propensity and controlling of coke morphology during heavy oil coking //Fuel processing technology. – 2012. – Vol. 104. – P. 332-342.