

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАЛЬТЕНОВ И МАСЕЛ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАНОВЫХ НЕФТЕЙ

Н.Г. Воронцовская, Г.С. Певнева

Наталья Геннадьевна Воронцовская (ORCID 0000-0002-7777-2207) *, Галина Сергеевна Певнева (ORCID 0000-0002-3539-392X)

Лаборатория углеводородов и высокомолекулярных соединений, Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru*, pevneva@ipc.tsc.ru

В статье рассмотрены изменения состава масел и мальтенов в процессе термического крекинга. Масла и мальтены (смесь Масла+Смолы) были выделены из нефтей двух месторождений: Зюзеевское (Республика Татарстан) и Зуунбаянское (Монголия). Обе нефти относятся к метановым, но отличаются по содержанию насыщенных, ароматических углеводородов, смол, асфальтенов и серы. Крекинг масел и смесей (Масла + Смолы) проводился при 450 °С в течение 120 мин в изотермическом режиме. Получены данные по материальному балансу процесса, составу газообразных и жидких продуктов крекинга. Показано, что в составе газообразных продуктов крекинга как масел, так и смесей (М+С) преобладают углеводороды состава C₁-C₅. Их содержание независимо от объекта крекинга меняется в ряду: C₁ > C₂ > C₃ > C₄-C₅. Изучена динамика изменения группового углеводородного состава термолизатов. Показано, что при крекинге масел, обогащенных насыщенными углеводородами, термические превращения углеводородов (УВ) направлены в сторону реакций деструкции, о чем свидетельствует повышенный выход газообразных продуктов. Реакции конденсации являются доминирующими при крекинге масел, в составе которых преобладают ароматические УВ. Показано, что введение смол в сложную многокомпонентную смесь углеводородов приводит к изменению направленности протекания свободно-радикальных реакций крекинга. Различия структурно-групповых характеристик средних молекул смол отражаются на выходе не только твердых, но и газообразных продуктов крекинга смесей (М+С), а также влияют на направленность термических превращений углеводородов. Кроме того, нельзя исключать влияние различий по содержанию насыщенных и ароматических УВ в составе масел на изменения направленности термических превращений компонентов в процессе крекинга смесей (М+С).

Ключевые слова: тяжелая метановая нефть, масла, мальтены, крекинг, состав, смолы, асфальтены, углеводороды

THERMAL TRANSFORMATIONS OF MALTENES AND OILS FROM HEAVY METHANE BASE CRUDES

N.G. Voronetskaya, G.S. Pevneva

Natal'ya G. Voronetskaya (ORCID 0000-0002-7777-2207) *, Galina S. Pevneva (ORCID 0000-0002-3539-392X)

Laboratory of Hydrocarbons and High Molecular Weight Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of SB of the RAS, Akademicheskii ave. 4, Tomsk, 634055, Russia

E-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru*, pevneva@ipc.tsc.ru

The paper considers changes of composition of oils and maltenes during thermal cracking process. The oils and maltenes (mixture Oils+Resins) were isolated from crudes from two oil fields: Zyuzeevskoye (Republic of Tatarstan) and Zuunbayanskoye (Mongolia). Both crudes relate to methane type, but differ by content of saturated, aromatic hydrocarbons, resins, asphaltene and sulfur. Cracking of oils and (O+R) mixtures was carried out at 450 °C for 120 min in isothermal mode. Data on the mass balance of process, composition of gaseous and liquid cracking products were

obtained. It was shown the C_1 - C_5 hydrocarbons are predominate in the composition of gaseous cracking products of oils and (O+R) mixtures. Independent of cracking object their content changes in a series: $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ - C_5 . The dynamics of group hydrocarbon composition changes in thermolysates was studied. It was shown the thermal transformations of hydrocarbons steer in the direction of destruction reactions during cracking of oils with high content of saturated hydrocarbons, as it indicated by gaseous products yield. Condensation reactions are dominated during cracking of oils, in composition of which aromatic hydrocarbons are prevail. It was shown the addition of resins into the complex multicomponent mixture of hydrocarbons leads to directivity change of cracking free radical reaction behavior. Differences in structural-group characteristics of average resins molecules reflect not only on the yield of solid and gaseous cracking products of (O+R) mixture, but also affect on the directivity of hydrocarbons thermal transformations. Moreover it is impossible to exclude the effect of differences in the content of saturated and aromatic hydrocarbons in the composition of oils on the components thermal transformations during cracking process of (O+R) mixtures.

Keywords: heavy methane base crude, maltenes, oils, cracking, composition, resins, asphaltene, hydrocarbons

Для цитирования:

Воронецкая Н.Г., Певнева Г.С. Термические превращения мальтенов и масел тяжелых метановых нефтей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 8. С. 59–67. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.4t.

For citation:

Voronetskaya N.G., Pevneva G.S. Thermal transformations of maltenes and oils from heavy methane base crudes. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 8. P. 59–67. DOI: 10.6060/ivkkt.20246708.4t.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не менее 70% запасов углеводородного сырья представлено тяжелыми нефтями и природными битумами, в составе которых содержится большое количество смол и асфальтенов [1]. Высокая доля этих компонентов является основной причиной повышенной вязкости нефтей и обуславливает высокое содержание нежелательных гетероатомных соединений, что способствует образованию коксовых отложений в процессе переработки таких нефтей [2–6]. При этом, как смолы, так и асфальтены являются потенциальным резервом для углубления переработки тяжелого углеводородного сырья, поскольку при термическом воздействии они способны генерировать низкомолекулярные компоненты [7]. В целях создания эффективных способов переработки тяжелых нефтей и предотвращения проблем, связанных с высоким содержанием высокомолекулярных соединений, активно ведутся исследования закономерностей их термических превращений [8–10]. Важно отметить, что термический крекинг такой сложной и многокомпонентной системы как нефть является многофакторным процессом, в котором трудно учесть особенности поведения отдельных компонентов, поэтому для понимания направленности термических превращений необходимо изучение термического поведения нефтяных компонентов, взятых по отдельности, когда нет влияния

других компонентов. Изучению превращений асфальтенов, выделенных из нефтей и нефтяных остатков, уделено достаточно внимания [11–23], в то время как процессы трансформации других нефтяных компонентов (масел и смол) изучены в меньшей степени. На сегодняшний день проводятся исследования термических превращений компонентов и их смесей, выделенных как из метановой [7, 24], так и из нафтеновой тяжелых нефтей. [25, 26]. Но также важно проанализировать закономерности изменения состава продуктов крекинга однотипных по химическому типу нефтей, которые значительно различаются по содержанию компонентов – насыщенных, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов.

Поэтому в данной работе изучены термические превращения мальтенов и масел, выделенных из тяжелых метановых нефтей, которые отличаются по содержанию насыщенных, ароматических углеводородов, смол, асфальтенов и серы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Характеристики исследуемых нефтей

Для проведения исследования были выбраны нефти метанового типа двух месторождений: Зюзеевское (Республика Татарстан) и Зуунбаянское (Монголия). Физико-химические характеристики исследуемых нефтей приведены в табл. 1. Несмотря на то, что обе нефти являются метано-

выми, они существенно отличаются по содержанию насыщенных, ароматических углеводородов, а также высокомолекулярных компонентов – смол и асфальтенов. Зюзевская (ЗЮЗ) нефть является высокосмолистой, высокосернистой и содержит значительное количество асфальтенов. Характерной особенностью зуунбаянской (ЗУНБ) нефти является низкое содержание асфальтенов, практически полное отсутствие серы и она классифицируется как смолистая [27].

Кроме того, выявлены различия в составе масел и структурных характеристиках смол (табл. 1). Так, по содержанию парафинов (3,2%) ЗЮЗ нефть относится к парафинистым [27], но при этом более 50% масел составляют ароматические углеводороды (УВ). Содержание парафинов в маслах ЗУНБ нефти составляет 11,1%, что определяет ее как высокопарафинистую. Количество насыщенных УВ в этой нефти превышает количество аренов более чем в 2 раза. Следует отметить, что содержание насыщенных углеводородов в ЗУНБ нефти в 2,7 раза выше их содержания в ЗЮЗ нефти. По данным структурно-группового анализа молекулярная масса (ММ) смол ЗУНБ нефти составляет 1360 а.е.м., что более чем в 1,5 раза выше ММ ЗЮЗ нефти (827 а.е.м) [28]. Полициклонафтоароматическое ядро в средних молекулах смол ЗУНБ нефти составлено 11 ароматическими и 6 нафтеновыми кольцами и содержит 45 атомов углерода в алкильных заместителях (C_n). Средние молекулы смол ЗЮЗ нефти меньше таковых у ЗУНБ нефти, и в их полициклонафтоароматическом ядре содержатся 6 ароматических и 4 нафтеновых циклов с 14 атомами углерода в алкильных заместителях (C_n). Содержание серы в смолах ЗЮЗ нефти (7,2%) значительно превышает ее содержание (0,3% мас.) в смолах ЗУНБ нефти. Атомы серы в структуре молекул смол могут быть расположены как в структуре полициклонафтоароматического ядра молекулы, так и в алифатической его части [2].

Для изучения термических превращений компонентов нефтей крекингу были подвергнуты масла и мальтены (смесь М+С), выделенные из вышеуказанных нефтей. Соотношение масла:смолы в смесях (М+С) составляло 2,1:1 и 5,8:1 для ЗУНБ и ЗЮЗ нефтей, соответственно. Данные соотношения масел и смол в смесях соответствуют их соотношениям в исходных нефтях.

Определение вещественного состава

Масла, смолы и асфальтены были выделены из нефти и термолизатов согласно методике, описанной в [29]. Сначала выделялись асфальтены,

для чего проба нефти разбавлялась 40-кратным избытком *n*-гексана и помещалась в темное место. Через 24 ч выпавшие в осадок в растворе *n*-гексана асфальтены отфильтровывались через бумажный фильтр, который затем в аппарате Сокслета промывался горячим *n*-гексаном для удаления соосажденных масел и смол. Асфальтены с бумажного фильтра экстрагировались хлороформом. После удаления хлороформа асфальтены высушивались до постоянной массы сначала на воздухе при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу при температуре $(60 \pm 4) ^\circ\text{C}$.

Полученные после деасфальтенизации мальтены наносились на силикагель АСК в соотношении 1:15, и в аппарате Сокслета *n*-гексаном экстрагировались масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью бензола и этанола (1:1) – смолы. После удаления растворителей на роторном испарителе концентраты масел и смол доводились до постоянной массы высушиванием на воздухе при комнатной температуре, затем в сушильном шкафу температуре $(60 \pm 4) ^\circ\text{C}$.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых нефтей

Table 1. Physical-chemical characteristics of studied crudes

Показатели	Нефти	
	ЗЮЗ	ЗУНБ
Плотность, кг/м ³	940,0	887,0
Элементный состав, % мас.:		
Углерод	81,0	86,3
Водород	11,4	12,2
Сера	4,5	0,02
Азот	0,9	0,5
Кислород	2,1	0,9
Н/С	1,7	1,7
Содержание, % мас.:		
Асфальтены	12,2	0,2
Смолы	28,0	14,7
Масла (углеводороды), в т.ч.:	59,7	85,1
Насыщенные, в т.ч.:	21,6	58,4
<i>n</i> -Алканы, из них:	4,5	18,0
Парафины	3,2	11,1
Ароматические УВ	38,1	26,7

Определение группового углеводородного состава

Для определения группового углеводородного состава масла, выделенные из исходной нефти, и жидкие продукты крекинга разделялись на фракции насыщенных, моно-, би-, три- и полиа-

роматических УВ методом колоночной жидкостно-адсорбционной хроматографии согласно методике, описанной в [30]. Разделение масел контролировалось методом УФ-спектроскопии.

Содержание *n*-алканов определялось методом газовой хроматографии на приборе «Кристалл 2000М», оснащенном пламенно-ионизационным детектором и компьютером с программным обеспечением для сбора и обработки хроматографических данных. Для анализа *n*-алканов использовалась кварцевая капиллярная колонка длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной пленки нанесенной фазы CR-5 (5%-фенил-метилполисилоксан) 0,25 мкм. Газ-носитель - гелий. Анализ проводился в режиме линейного программирования температуры: от 50 до 290 °С со скоростью нагрева 4 °С/мин. Качественный состав определялся путем сравнения времен удерживания *n*-алканов эталонной смеси C₈ – C₄₀ (Sigma-Aldrich). Для количественного расчета содержания *n*-алканов использовался метод внутреннего стандарта. За содержание парафинов принималась сумма концентраций *n*-алканов состава C₁₇₊ [31].

Крекинг выделенных из нефтей масел и их смеси со смолами проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 мл при температуре 450 °С в течение

120 мин. Данные условия были выбраны на основании результатов исследований, изложенных в работе [32]. Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла 7 г. Выход газообразных продуктов определялся по потере массы реактора с образцом после их удаления из реактора. После отбора жидких продуктов реактор промывался хлороформом и взвешивался. Полученная разница между массой реактора до и после эксперимента определялась как нерастворимый твердый остаток (кокс).

Состав газообразных продуктов крекинга определялся методом ГХ согласно ГОСТ 31371.3-2008. Детектирование водорода, кислорода и азота проводилось на колонке, наполненной молекулярными ситами NaX (фракция 80-100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (аргон) – 30 мл/мин. Разделение углеводородов C₁ – C₆ проводилось на колонке, наполненной полимерным сорбентом *Porapak R* (фракция 80-100 меш., длина колонки 3 м, внутренний диаметр 2 мм). Скорость газа-носителя (гелий) составляла 30 мл/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные материального баланса процесса крекинга масел и смесей (М+С) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Материальный баланс и состав исходных объектов и продуктов их крекинга
Table 2. Mass balance of cracking process and composition of initial and cracked oils and (O+R) mixtures

Продукты	Содержание, % мас.							
	масел				смеси (М+С)			
	ЗЮЗ		ЗУНБ		ЗЮЗ		ЗУНБ	
	исх	Терм-зат	исх	Терм-зат	исх	Терм-зат	исх	Терм-зат
Твердые	-	1,3	-	0,5	-	0,1	-	1,7
Газообразные	-	2,9	-	12,0	-	11,1	-	4,4
Жидкие, в т.ч.:	100	95,8	100	87,5	100	88,8	100	93,9
Смолы	-	4,0	-	3,1	31,9	10,8	14,7	19,6
Асфальтены	-	0,3	-	0,4	-	4,0	-	1,8
Масла, в т.ч.:	100	91,5	100	84,0	68,1	74,0	85,3	72,5
Насыщ. УВ	36,2	40,6	68,6	57,8	24,7	32,5	58,5	57,6
Аром. УВ	63,8	50,9	31,4	26,2	43,4	41,5	26,8	14,9

При крекинге масел ЗЮЗ нефти образуется 1,3% мас. твердых продуктов уплотнения, тогда как при крекинге масел ЗУНБ нефти – 0,5% мас. Следует отметить, что при крекинге ЗЮЗ нефти масел и смол образуется больше, чем при крекинге масел ЗУНБ нефти, а вот содержание асфальтенов сопоставимо. Большой выход твердых продуктов и высокомолекулярных соединений при крекинге масел ЗЮЗ нефти, вероятно обусловлен более высоким содержанием (63,8%) в их составе ароматических УВ, которое в 2 раза выше, чем в маслах

ЗУНБ нефти (табл. 2). При термическом воздействии в результате реакций деалкилирования алкильные заместители ароматических УВ легко отщепляются, поскольку энергия диссоциации связи С–С в β-положении (68 ккал/моль) ниже, чем в среднем связи С–С в алканах (~85 ккал/мол) [21]. Образовавшиеся арильные радикалы способны инициировать реакции крекинга других соединений, например, алканов, а также вовлекаются в реакции конденсации, тем самым способствуя образованию высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов и далее кокса.

Введение смол в сложную многокомпонентную смесь углеводородов приводит к изменению направленности протекания свободно-радикальных реакций инициирования и развития цепи. Об этом свидетельствует сопоставительный анализ данных по составу продуктов крекинга масел и смеси (М+С) (табл. 2). Выход твердых продуктов крекинга смеси (М+С) ЗЮЗ нефти в 13 раз ниже, чем при крекинге масел. При крекинге смеси (М+С) ЗУНБ нефти, наоборот, твердых продуктов уплотнения образуется в 3,4 раза больше, чем при крекинге масел этой нефти. Изменения направленности термических превращений компонентов в процессе крекинга смесей (М+С) обусловлены различием структурно-групповых характеристик исходных смол. Нельзя исключать и различия по содержанию насыщенных и ароматических УВ в составе масел. Выше было показано, что молекулы смол ЗЮЗ нефти отличаются от смол ЗУНБ нефти меньшими размерами и меньшим количеством атомов углерода в алкильных заместителях, но большим количеством атомов серы. При деструкции смол происходит разрыв связей С-С и С-С с образованием различных фрагментов. Так, алифатические радикалы деструктируют с образованием углеводородов, что подтверждается образованием большого количества газообразных продуктов и приростом количества масел в процессе крекинга (табл. 2). Образующиеся при этом фрагменты смол с меньшей молекулярной массой подвергаются реакциям гидроароматизации, уплотняясь и рекомбинируя в асфальтены, которых образуется 4,0% мас.

При крекинге смеси (М+С) ЗУНБ нефти, несмотря на присутствие большого количества углерода в алкильных фрагментах молекул смол и алканов в маслах, но при очень низком содержании серы, продуктов уплотнения образуется существенно больше, чем при крекинге масел этой нефти. Это может указывать на то, что атомы серы, вероятнее всего, сосредоточены в полициклонафтеновом ядре молекул смол и их деструкция стерически более затруднена, чем деструкция серосодержащих алкильных фрагментов. В этом случае образуются фрагменты смол большего размера с большей ароматичностью, реакции конденсации которых приводят к приросту количества смол, образованию асфальтенов и, как уже отмечалось, увеличению выхода кокса (табл. 2).

Газообразные продукты крекинга как масел, так и смесей (М+С) обеих нефтей имеют схожий качественный состав с преобладанием углеводородов состава C_1 - C_5 (табл. 3). Содержание газообразных алканов независимо от объекта крекинга

меняется в ряду: $C_1 > C_2 > C_3 > C_4$ - C_5 . Крекинг масел ЗУНБ нефти приводит к образованию значительного количества газообразных продуктов (12,0% мас.). При крекинге масел ЗЮЗ нефти выход газообразных продуктов составляет 2,9% мас. Большое количество образующихся газообразных УВ при крекинге масел ЗУНБ нефти, вероятно, связано с деструкцией насыщенных УВ, содержание которых в исходных маслах почти в 2 раза выше их содержания в маслах ЗЮЗ нефти. Кроме того, газообразные УВ C_1 - C_5 образуются за счет реакций деалкилирования нафтенных и ароматических УВ.

Различия в составе молекул смол отражаются на выходе не только твердых, но и газообразных продуктов крекинга смесей (М+С). Количество газообразных продуктов, образовавшихся при крекинге смеси (М+С) ЗЮЗ нефти, составляет 11,1%, что в 3,8 раза выше, чем при крекинге масел этой нефти. При крекинге смеси (М+С) ЗУНБ нефти, наоборот, выход газообразных продуктов в 2,7 раза ниже по сравнению с крекингом масел этой же нефти (табл. 2). В этом случае образование углеводородных компонентов газов обусловлено реакциями деструкции смол с отрывом алифатических фрагментов, а также реакциями деалкилирования алкилнафтенных и алкиларенов.

Водород образуется за счет реакций дегидрирования алифатических углеводородов и дегидроароматизации нафтенных и нафтоароматических соединений. Наряду с ними протекают реакции деструкции полициклонафтоароматических ядер молекул смол, в результате которых образуются радикалы, дальнейшая конденсация которых в продукты уплотнения сопровождается выделением водорода. Количество выделившегося водорода при крекинге смесей (М+С) ЗЮЗ и ЗУНБ нефтей выше, чем при крекинге масел этих же нефтей в 2 и 4 раза, соответственно (табл. 3). Отме-

Таблица 3
Состав газообразных продуктов крекинга масел и смесей (М+С)

Table 3. Composition of gaseous products in cracked oils and (O+R) mixtures

Компоненты	Содержание в термолизатах, % мас.			
	масел		смеси (М+С)	
	ЗЮЗ	ЗУНБ	ЗЮЗ	ЗУНБ
H ₂	0,03	0,0001	0,06	0,0004
CO + CO ₂	0,20	0,84	0,83	0,01
C ₁	1,52	5,63	5,74	1,51
C ₂	0,59	2,02	2,24	1,88
C ₃	0,37	1,93	1,39	0,3
C ₄ - C ₅	0,18	1,42	0,79	0,50
Алкены C ₂ -C ₄	0,01	0,16	0,01	0,21

чено, что при крекинге масел ЗУНБ нефти алкенов образуется значительно больше, чем при крекинге масел ЗЮЗ нефти.

Оксид и диоксид углерода образуются в результате деструкции кислородсодержащих фрагментов углеводородов и смол. Количество оксидов углерода при крекинге смеси (М+С) ЗЮЗ нефти возрастает в 4,2 раза по сравнению с их количеством в термолизате масел. В термолизате смеси (М+С) ЗУНБ нефти оно снижается в 8,3 раза.

Динамика изменения группового состава масел и смесей (М+С) в процессе крекинга показана на рис. 1 и 2.

В составе жидких продуктов крекинга масел ЗЮЗ нефти на 4,5% возрастает количество насыщенных УВ, в термолизате масел ЗУНБ нефти оно снижается на 10,8% мас. (рис. 1а, 2а). Прирост количества насыщенных УВ при крекинге масел ЗЮЗ нефти обусловлен, вероятнее всего, отрывом

алкильных заместителей, находящихся в β -положении по отношению к нафтеновым или ароматическим кольцам. При этом нельзя исключать наличие вторичных реакций деструкции образующихся смол и асфальтенов. Уменьшение содержания насыщенных УВ в процессе крекинга масел ЗУНБ нефти, скорее всего, обусловлено реакциями их деструкции с образованием низкомолекулярных УВ, о чем свидетельствует высокий выход газообразных продуктов. При этом также не исключены реакции их циклизации с образованием моноциклических нафтенов, которые, в свою очередь, подвергаются реакциям дегидрирования, что приводит к образованию моноаренов.

Динамика изменения состава ароматических УВ термолизатов масел ЗУНБ и ЗЮЗ нефти аналогичны – уменьшаются содержания би-, три- и полиаренов, тогда как количество моноаренов возрастает (рис. 1а, 2а).

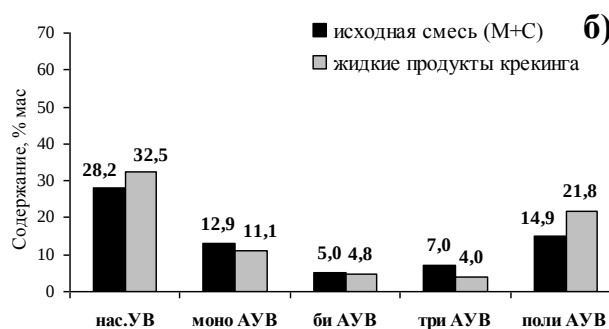
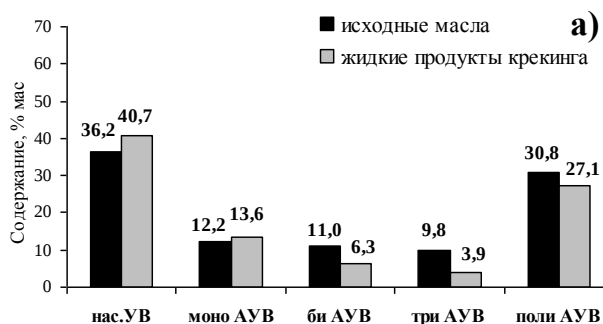


Рис. 1. Изменения группового углеводородного состава при крекинге масел (а) и смеси (М+С) (б), выделенных из зюзеевской нефти
Fig. 1. Group hydrocarbon composition changes during cracking of oils (а) and (O+R) mixture (б) isolated from zyuzeevskaya crude

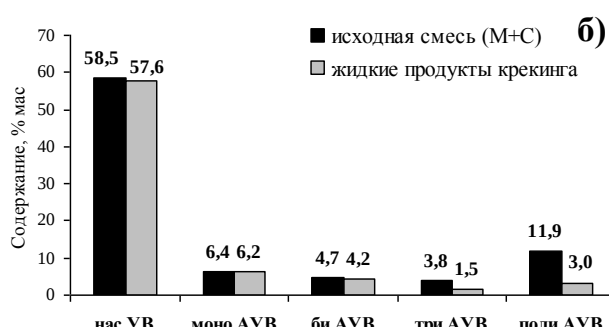
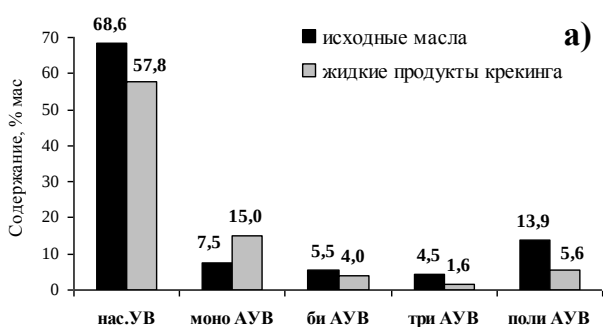


Рис. 2. Изменения группового углеводородного состава при крекинге масел (а) и смеси (М+С) (б), выделенных из зуунбаянской нефти
Fig. 2. Group hydrocarbon composition changes during cracking of oils (а) and (O+R) mixture (б) isolated from zyuzeevskaya crude

Увеличение количества моноаренов в процессе крекинга может быть обусловлено реакциями дегидрирования нафтенов, деструкцией фенилзамещенных ароматических углеводородов, в которых ароматические циклы связаны метиленовыми мостиками (бифенилы, фенилнафталины, терфенилы) [7, 33]. Уменьшение содержания би-,

три- и полиаренов позволяет полагать, что они, помимо деструкции с образованием моноаренов, могут быть вовлечены в образование смол и асфальтенов.

Тенденция изменения углеводородного состава термолизата смеси (М+С) ЗЮЗ нефти в сторону увеличения содержания насыщенных УВ и уменьшения количества би- и триаренов анало-

гична таковой при крекинге масел этой нефти. Однако отличительной особенностью является снижение количества моноаренов и образование большего количества полиароматических УВ (рис. 1 а, б). При рост количества насыщенных УВ помимо реакций деалкирирования аренов и нафтененов обеспечивается деструкцией смол за счет отрыва алифатических заместителей. Возрастание количества полиаренов в процессе крекинга смеси (М+С) ЗЮЗ нефти (рис. 1б) позволяет предположить, что они могут образовываться в результате деструкции смол.

Изменения в составе термолизата смеси (М+С) ЗУНБ нефти практически идентичны таковому в термолизате масел этой нефти, за исключением содержания моноаренов, которое незначительно снижается (рис. 2 а, б). Вероятно, в процессе крекинга смеси (М+С) ЗУНБ нефти насыщенные УВ образуются при деструкции смол, поскольку их исходные молекулы содержат 45 атомов алифатического углерода. Ароматические УВ, видимо, вовлекаются в реакции конденсации с образованием дополнительного количества высокомолекулярных компонентов – смол, асфальтенов, которые далее преобразуются в продукты уплотнения.

ВЫВОДЫ

Изучен состав продуктов крекинга масел и мальтенов (смеси (М+С)) двух метановых нефтей, отличающихся содержанием смол, асфальтенов, серы и углеводородным составом.

Показано, что при крекинге масел, обогащенных насыщенными углеводородами, термические превращения УВ направлены в сторону реакций деструкции, о чем свидетельствует повышенный выход газообразных продуктов. При крекинге масел, в составе которых преобладают ароматические УВ, реакции конденсации являются доминирующими, что приводит к увеличению выхода

высокомолекулярных компонентов и продуктов уплотнения.

Показано, что введение смол в сложную многокомпонентную смесь углеводородов приводит к изменению направленности протекания свободно-радикальных реакций крекинга. Об этом свидетельствует сопоставительный анализ данных по составу продуктов крекинга масел и смеси (М+С). Изменения направленности термических превращений компонентов в процессе крекинга смесей (М+С) обусловлены различием структурно-групповых характеристик исходных смол, при этом нельзя исключать и различия по содержанию насыщенных и ароматических УВ в составе масел. Различия в составе молекул смол отражаются на выходе не только твердых, но и газообразных продуктов крекинга смесей (М+С), а также влияют на направленность термических превращений углеводородов.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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

The research was carried out within the framework of the state task of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FWRN-2021-0005).

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang F., Wei Q., Li K., Biney B. W., Liu H, Chen K., Wang Z., Guo A. Coke formation of heavy oil during thermal cracking: New insights into the effect of olefinic-bond-containing aromatics. *Fuel*. 2023. V. 336. P. 127-138. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.127138.
2. Анчита Х., Спейт Дж. Переработка тяжелых нефтей и нефтяных остатков. Гидрогенизационные процессы. СПб.: ЦОП "Профессия". 2012. 384 с.
3. Ayala M., Hernandez-Lopez E.L., Perezgasga L., Vazquez-Duhalt R. Reduced coke formation and aromaticity due to chloroperoxidase-catalyzed transformation of asphaltenes from Maya crude oil. *Fuel*. 2012. V. 92. N 1. P. 245-249. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.06.067.
4. Luo P., Gu Y. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1069–1078. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.10.017.

REFERENCES

1. Wang F., Wei Q., Li K., Biney B. W., Liu H, Chen K., Wang Z., Guo A. Coke formation of heavy oil during thermal cracking: New insights into the effect of olefinic-bond-containing aromatics. *Fuel*. 2023. V. 336. P. 127-138. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.127138.
2. Ancheyta J., Speight J.G. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. SPb: TSOP "Professiya". 2012. 384 p.
3. Ayala M., Hernandez-Lopez E.L., Perezgasga L., Vazquez-Duhalt R. Reduced coke formation and aromaticity due to chloroperoxidase-catalyzed transformation of asphaltenes from Maya crude oil. *Fuel*. 2012. V. 92. N 1. P. 245-249. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.06.067.
4. Luo P., Gu Y. Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures. *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1069–1078. DOI: 10.1016/j.fuel.2006.10.017.

5. **Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang Ch.** Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process. *Catal. Commun.* 2016. V. 74. P. 95-98. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.11.008.
6. **Нальгиева Х.В., Копытов М.А.** Характеристики продуктов деструкции смол и асфальтенов в сверхкритической воде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 25-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
7. **Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г.** Состав продуктов термического крекинга SARA фракций тяжелой метановой нефти. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2023. Т. 31. № 2. С. 230-236. DOI: 10.15372/KhUR2023460.
8. **Халикова Д.А., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю.** Обзор перспективных технологий переработки тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2013. № 3. С. 217-221.
9. **Rogel E., Witt M.** Asphaltene characterization during hydroprocessing by ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels.* 2017. V. 31. N 4. P. 3409-3416. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02363.
10. **Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D.** A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Proc. Technol.* 2015. V. 131. P. 270-289. DOI: 10.1021/ef900206n.
11. **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 Fuels.* 2009. V. 23. N 9. P. 4486-4495. DOI: 10.1021/ef900206n.
12. **Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X.** Reactivity and structural changes of asphaltenes during the supercritical water upgrading process. *Fuel.* 2020. V. 278. 118331. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118331.
13. **Нальгиева Х.В., Копытов М.А., Чешкова Т.В., Кривцов Е.Б., Мамонтов Г.В.** Преобразование асфальтенов, выделенных из тяжелой сырой нефти, при каталитическом и некаталитическом акватермоллизе. *Нефть. Газ. Новации.* 2021. Т. 247. № 3. С. 13-16.
14. **Нальгиева Х.В., Копытов М.А.** Исследование состава продуктов термоллиза асфальтенов вакуумного остатка усинской нефти, полученных в среде сверхкритической воды. *Химия твердого топлива.* 2022. № 2. С. 34-40. DOI: 10.31857/S0023117722020074.
15. **Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г.** Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах. *Нефтехимия.* 2021. Т. 61. № 2. С. 172-183. DOI: 10.31857/S0028242121020052.
16. **Бойцова А.А., Байталов Ф., Строкін С.В.** Исследование термодинамических, кинетических и структурных параметров термоллиза асфальтенов тяжелой ярегской нефти. *Neftgaz.RU.* 2020. № 3. С. 47-51.
17. **Корнеев Д.С., Певнева Г.С.** Состав продуктов низкотемпературной деструкции асфальтенов тяжелой нефти и нефтяных остатков. *Химия в интересах устойчивого развития.* 2020. Т. 28. № 3. С. 252-257. DOI: 10.15372/KhUR2020226.
18. **Trejo F., Ancheyta J., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R.** Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. *Energy Fuels.* 2007. V. 21. P. 2121-2128. DOI: 10.1021/ef060621z.
19. **Neyfel'd A.L., Savinykh Yu.V., Kopytov M.A., Orlovsky V.M.** Electron beam impact on petroleum asphaltenes. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 2023. V. 16. N 1. P. 59-65.
5. **Chen X., Li T., Xin L., Yang Y., Shan H., Yang Ch.** Inductive effect of basic nitrogen compounds on coke formation during the catalytic cracking process. *Catal. Commun.* 2016. V. 74. P. 95-98. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.11.008.
6. **Nalgieva K.V., Kopytov M.A.** Characteristics of resin and asphaltene destruction products in supercritical water. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2023. V. 66. N 11. P. 25-31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.11t.
7. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G.** Composition of thermal cracking products of SARA fractions from heavy methane crude oil. *Chemistry for Sustainable Development [Kimiya v Interesah Ustoichivogo Razvitiya].* 2023. V. 31. N 2. P. 226-232. DOI: 10.15372/CSD2023460.
8. **Halikova D.A., Petrov S.M., Bashkirtseva N.Yu.** Review of the advanced technologies for processing of heavy highly viscous crude oils and natural bitumen. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta.* 2013. N 3. P. 217-221 (in Russian).
9. **Rogel E., Witt M.** Asphaltene characterization during hydroprocessing by ultrahigh-resolution Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels.* 2017. V. 31. N 4. P. 3409-3416. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02363.
10. **Kapadia P.R., Kallos M.S., Gates I.D.** A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen. *Fuel Proc. Technol.* 2015. V. 131. P. 270-289. DOI: 10.1021/ef900206n.
11. **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 Fuels.* 2009. V. 23. N 9. P. 4486-4495. DOI: 10.1021/ef900206n.
12. **Li N., Zhang X., Zhang Q., Chen L., Ma L., Xiao X.** Reactivity and structural changes of asphaltenes during the supercritical water upgrading process. *Fuel.* 2020. V. 278. 118331. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.118331.
13. **Nal'gieva K.V., Kopytov M.A., Cheshkova T.V., Krivtsov E.B., Mamontov G.V.** Transformation of asphaltenes isolated from heavy crude oil during catalytic and non catalytic aquathermolysis. *Neft.Gaz.Novatsii.* 2021. V. 247. N 3. P. 13-16 (in Russian).
14. **Nal'gieva K.V., Kopytov M.A.** Study of the thermolysis products of asphaltenes from the vacuum residue of Usinskoe oil produced in supercritical water. *Solid Fuel Chem.* 2022. V. 56. N 2. P. 116-122. DOI: 10.3103/S0361521922020070.
15. **Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G.** Effects of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermal decomposition processes. *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 2. P. 152-161. DOI: 10.1134/S0965544121020158.
16. **Boytsova A.A., Baytalov F., Strokin S.V.** Study of thermodynamic, kinetic and structural parameters of heavy Yaregskaya crude oil asphaltenes thermolysis. *Neftgaz.RU.* 2020. N 3. P. 47-51 (in Russian).
17. **Korneev D.S., Pevneva G.S.** Composition of the products of low-temperature destruction of asphaltenes of heavy oil and oil residues. *Chemistry for Sustainable Development [Kimiya v Interesah Ustoichivogo Razvitiya].* 2020. V. 28. N 3. P. 252-257 (in Russian). DOI: 10.15372/KhUR2020226.
18. **Trejo F., Ancheyta J., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R.** Characterization of Asphaltenes from Hydrotreated Products by SEC, LDMS, MALDI, NMR, and XRD. *Energy Fuels.* 2007. V. 21. P. 2121-2128. DOI: 10.1021/ef060621z.
19. **Neyfel'd A.L., Savinykh Yu.V., Kopytov M.A., Orlovsky V.M.** Electron beam impact on petroleum asphaltenes. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 2023. V. 16. N 1. P. 59-65.

20. **Sviridenko N.N., Akimov A.S.** Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2023. V. 192. 105784. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105784.
21. **Чешкова Т.В., Сагаченко Т.А., Мин Р.С., Коваленко Е.Ю.** Биогенное окисление смолисто-асфальтеновых компонентов тяжелой нефти. Сообщение 1. Асфальтены. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 11. С. 110-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.12t.
22. **Волкова Г.И., Калинина Т.В., Морозова А.В.** Изменение структурных параметров асфальтенов под влиянием ультразвуковых волн. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 12. С. 71-77. DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.6016.
23. **Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N.** Influence of In Situ Formed Nickel- and Cobalt-Containing Catalysts on the Mechanism of Conversion of Heavy Oil Asphaltenes. *Solid Fuel Chem.* 2023. V. 57. N 1. P. 76–81. DOI: 10.3103/S0361521923020155.
24. **Певнева Г.С., Воронетская Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К.** Влияние смол и асфальтенов на термические превращения углеводородов тяжелой нефти метанового типа. *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 5. С. 461–468. DOI: 10.7868/S0028242116050154.
25. **Певнева Г.С., Воронетская Н.Г., Корнеев Д.С., Головки А.К.** Исследование термических превращений углеводородов тяжелой нефти нафтенового типа. Тез. Докл. Междунар. конф. "Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций" и "Химия нефти и газа" в рамках Международного симпозиума "Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций". 2018. С. 583-584. DOI: 10.17223/9785946217408/372.
26. **Воронетская Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головки А.К.** Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений. *Нефтехимия*. 2017. Т. 57. № 4. С. 479–486. DOI: 10.7868/S0028242117040128.
27. Распоряжение Минприроды России от 01.02.2016. № 3-р. Приложения 1-3.
28. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N.** Cracking of Maltenes of Naphthenic Petroleum in the Presence of WC/Ni–Cr. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 3. P. 373-379. DOI: 10.1134/S0965544120030160.
29. **Певнева Г.С., Воронетская Н.Г., Копытов М.А.** Исследование процесса коксообразования SARA фракций методом термогравиметрии. *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30. С. 406-412. DOI: 10.15372/KhUR2022396.
30. **Дон А.Р., Воронетская Н.Г., Гринько А.А., Головки А.К.** Влияние смолисто-асфальтеновых веществ на термические превращения углеводородов природных битумов. *Вестн. ТГУ*. 2015. № 393. С. 244-249. DOI: 10.17223/15617793/393/39.
31. **Иванова Л.В., Гордадзе Г.Н., Кошелев В.Н.** Определение массового содержания тверды парафинов в нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии. *Тр. РГУ Нефти и газа им. И.М. Губкина*. 2011. Т. 264. № 3. С. 61-68.
32. **Дмитриев Д.Е., Головки А.К.** Превращения смол и асфальтенов при термической обработке тяжелых нефтей. *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 118-125.
33. **Смирнов М.Б., Бродский Е.С., Ванюкова Н.А.** Новый тип ароматических углеводородов нефти: три- и тетрациклоароматические фенилзамещенные соединения. *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 298-306. DOI: 10.31857/S002824212003020X.
20. **Sviridenko N.N., Akimov A.S.** Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions. *J. Supercrit. Fluids*. 2023. V. 192. 105784. DOI: 10.1016/j.supflu.2022.105784.
21. **Cheshkova T.V., Sagachenko T.A., Min R.S., Kovalenko E.Yu.** Biogenic oxidation of resin-asphaltene components of heavy oil. Part1: Asphaltenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 11. P. 110-118. DOI: 10.6060/ivkkt.20236611.12t (In Russian).
22. **Volkova G.I., Kalinina T.V., Morozova A.V.** Changes of the asphaltenes structural parameters under the influence of ultrasonic waves. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 12. P. 71-77 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196212.6016.
23. **Urazov Kh.Kh., Sviridenko N.N.** Influence of In Situ Formed Nickel- and Cobalt-Containing Catalysts on the Mechanism of Conversion of Heavy Oil Asphaltenes. *Solid Fuel Chem.* 2023. V. 57. N 1. P. 76–81. DOI: 10.3103/S0361521923020155.
24. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Grin'ko A.A., Golovko A.K.** Influence of resins ad asphaltenes on thermal transformations of hydrocarbons of paraffin-base heavy crude oil. *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 8. P. 690-696. DOI: 10.1134/S0965544116080144.
25. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneev D.S., Golovko A.K.** Study of hydrocarbon thermal conversion in heavy naphthene-base oil. *AIP Conf. Proceed. Proceed. of the Adv. Mater. with Hierarchical Struct. for New Technol. and Reliable Struct.* 2018. P. 020237. DOI: 10.1063/1.5083480.
26. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korneev D.S., Golovko A.K.** Mutual influence of resins and oils in crude oil from the Usinskoe oilfield on the direction of their thermal transformations. *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. N 8. P. 739-745. DOI: 10.1134/S0965544117080126.
27. Russian Ministry of Natural Resources Order N 3-r dated 01.02.2016. Prilozheniya 1-3.
28. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N.** Cracking of Maltenes of Naphthenic Petroleum in the Presence of WC/Ni–Cr. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 3. P. 373-379. DOI: 10.1134/S0965544120030160.
29. **Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Kopytov M.A.** Study of coke formation in SARA fractions by means of thermogravimetry. *Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v Interesah Ustoichivogo Razvitiya]*. 2022. V. 30. N 4. P. 395-401. DOI: 10.15372/CSD2022396.
30. **Don A.R., Voronetskaya N.G., Grin'ko A.A., Golovko A.K.** Effect of resin-asphaltene substances on thermal transformations of hydrocarbons from natural bitumen. *Vestn. TGU*. 2015. N 393. P. 244-249 (in Russian). DOI: 10.17223/15617793/393/39.
31. **Ivanova L.V., Gordadze G.N., Koshelev V.N.** Determing mass content of solid paraffins by capillary gasliquid chromatography. *Trudy Gubkin Univer. Nefti Gaza*. 2011. V. 264. N 3. P. 61-68 (in Russian).
32. **Dmitriev D.E., Golovko A.K.** Transformations of resins and asphaltenes during the thermal treatment of heavy oils. *Petrol. Chem.* 2010. V. 50. N 2. P. 106-113. DOI: 10.1134/S0965544110020040
33. **Smirnov M.B., Vanyukova N.A., Brodskii E.S.** A new type of aromatic petroleum hydrocarbons: phenyl-substituted tri- and tetracycloaromatics. *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. N 3. P. 270-277. DOI: 10.1134/S0965544120030202.

Поступила в редакцию (Received) 29.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 27.03.2024