

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии нефти Сибирского отделения РАН

На правах рукописи



Нальгиева Хава Висангиреевна

**ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ ОСТАТКА
АТМОСФЕРНОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

1.4.12. Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
канд. хим. наук, ст. науч. сотр.,
Копытов М.А.

Томск – 2026

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Обзор литературы по теме исследования	8
1.1 Общие сведения о тяжелом углеводородном сырье и высокомолекулярных компонентах	8
1.1.2 Процессы переработки тяжелого углеводородного сырья.....	18
1.2 Физико-химические свойства сверхкритической воды	22
1.3 Превращение модельных соединений в сверхкритической воде.....	25
1.4 Современное состояние исследований превращений различного сырья в суб- и сверхкритической воде.....	28
1.5 Постановка задач исследования	33
Глава 2. Объекты и методы исследования	36
2.1 Характеристики объектов исследования	36
2.1.1 Характеристики тяжелых нефтяных остатков.....	36
2.1.2 Характеристики смол и асфальтенов, выделенных из остатка усинской нефти	37
2.1.3 Тяжелая вода.....	39
2.1.4 Ацетилацетонат железа (III).....	39
2.2 Методика проведения экспериментов и физико-химические методы исследования	40
2.2.1 Крекинг объектов исследования	40
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия	43
2.2.3 Хроматографический анализ газов.....	43
2.2.4 Определение молекулярной массы методом криоскопии.....	45
2.2.5 ПМР-спектроскопия.....	45
2.2.6 Элементный анализ	46
2.2.7 Структурно-групповой анализ	46
2.2.8 Инфракрасная спектроскопия	47
2.2.9 Хромато-масс спектрометрия	47
2.2.10 Групповой состав масел.....	48
2.2.11 Рентгенофазовый анализ	48
2.2.12 Термогравиметрический анализ	49
2.2.13 Определение фракционного состава продуктов крекинга	49

Глава 3. Влияние сверхкритической воды и ацетилацетоната железа на термические превращения и изменения структуры компонентов нефтяных остатков	50
3.1 Влияние условий крекинга нефтяного остатка на состав продуктов	50
3.2 Закономерности образования продуктов термической деструкции нефтяных остатков в среде сверхкритической воды в присутствии ацетилацетоната железа и без него	54
3.3 Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, полученных при крекинге остатка усинской нефти	62
Глава 4. Исследование превращений смол и асфальтенов, выделенных из нефтяного остатка, в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.....	71
4.1 Характеристика продуктов превращения смол остатка усинской нефти в присутствии ацетилацетоната железа и без него	71
4.2 Характеристика продуктов превращения асфальтенов остатка усинской нефти в присутствии ацетилацетоната железа и без него	83
4.2.1 Крекинг асфальтенов в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната и оксидов железа	97
4.3 Анализ твердых продуктов крекинга смол и асфальтенов	98
4.4 Роль воды в процессе конверсии асфальтенов в среде СКВ	101
Выводы	104
Список сокращений	107
Список литературы	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	123
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.	131

Введение

Актуальность работы

Согласно прогнозам Международного энергетического агентства ожидается, что в период с 2022 по 2050 гг. мировое потребление энергии увеличится на 34% [1]. Большую часть энергии в настоящее время получают из жидкого топлива – продукта переработки ископаемых источников, что составляет 32% от общего мирового спроса. Предполагается, что основным источником жидкого топлива останется нефть, при этом 34% от общего объема их запасов будет представлено тяжелыми нефтями и битумами (рис. 1). Обилие такого сырья в сочетании с постоянным сокращением запасов кондиционных нефтей делает разработку технологий переработки и облагораживания тяжелого углеводородного сырья (ТУС) очень важной задачей для будущего энергетического рынка [1-3]. Однако рациональное использование такого сырья сдерживается его повышенной вязкостью и значительным содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов и гетероатомов [4, 5].



Рисунок 1 – Распределение мировых запасов углеводородов [2]

Два основных подхода к переработке жидких углеводородов (удаление углерода и добавление водорода) имеют свои недостатки. Так деасфальтизация и коксование, наиболее часто используемые методы удаления углерода, приводят к значительным потерям сырья, низкому выходу легких фракций, высокому выходу кокса и экологическим проблемам. Добавление водорода может подавить образование кокса, но его широкое применение сдерживается высокими экономическими затратами [6-8]. Эти недостатки побуждают к поиску новых технологий облагораживания ТУС, которые позволят улучшить существующие процессы. Одним из перспективных направлений может быть использование сверхкритической воды (СКВ), которая является наиболее доступным и экологически безопасным донором водорода. Такие свойства СКВ, как малая полярность,

низкая вязкость, высокая плотность, низкая диэлектрическая проницаемость, имеют многообещающие перспективы применения в различных областях [9,10]. В ряде работ были рассмотрены возможности использования СКВ для очистки пластовых вод, утилизации пластиковых отходов, переработки различных отходов и биомассы и т.д. [11-15]. В работах [16-19] представлены исследования реакций окисления в сверхкритической воде с целью утилизации токсичных органических отходов.

Введение соответствующих добавок и катализаторов может дополнительно способствовать крекингу высокомолекулярных компонентов, облегчая их превращение в более легкие фракции. Наиболее доступными и экологически безопасными прекурсорами катализаторов являются соединения железа. В качестве прекурсора катализатора может быть использован ацетилацетонат железа, который является углеводородрастворимым соединением и при термолизе образует оксиды железа. Известно, что оксиды железа проявляют превосходные каталитические свойства в широком спектре процессов.

Анализ литературных источников показал, что в качестве объектов исследования практически не использовались асфальтены и смолы, выделенные из тяжелого нефтяного остатка (ТНО); отсутствуют данные об использовании в среде СКВ ацетилацетоната железа (III) в качестве прекурсора катализатора; не изучен углеводородный состав масел продуктов крекинга смол и асфальтенов, выделенных из ТНО. Недостаток информации затрудняет понимание данных процессов. Более детальное изучение влияния воды поможет в установлении взаимосвязей между составом и структурой исходного сырья и физико-химическими закономерностями его переработки в сверхкритической воде.

Целью диссертационной работы является выявление закономерностей превращения смол и асфальтенов нефтяного остатка в процессе термической обработки в среде сверхкритической воды в присутствии трис-ацетилацетоната железа (III) и без него.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Установить закономерности термических превращений ТНО, смол и асфальтенов, выделенных из ТНО, в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.
2. Исследовать влияние СКВ и ацетилацетоната железа на изменения структурных характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга ТНО.
3. Установить кинетические закономерности превращения ТНО, а также смол и асфальтенов в различных условиях термообработки.

4. Провести сравнительный анализ структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, выделенных из ТНО и из продуктов крекинга в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.
5. Провести анализ углеводородного состава масел жидких продуктов крекинга смол и асфальтенов в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Влияние СКВ и условий термической обработки на состав продуктов крекинга ТНО.
2. Закономерности термических преобразований смол и асфальтенов в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.
3. Особенности углеводородного состава масел, полученных при термической обработке смол и асфальтенов в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.

Научная новизна работы заключается в том, что впервые:

- Получены новые данные о совместном влиянии СКВ и ацетилацетоната железа на превращения компонентов ТНО в термических процессах.
- Установлены изменения состава и структуры смол и асфальтенов ТНО в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа.
- Установлены особенности углеводородного состава масел при термической обработке смол и асфальтенов в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.

Практическая значимость работы заключается в получении новых знаний о влиянии СКВ на термические превращения ТНО и их компонентов, которые помогут в установлении взаимосвязей между составом и структурой молекулы исходного сырья и физико-химическими закономерностями их переработки в СКВ. Изучено влияние СКВ и ацетилацетоната железа на состав продуктов термической обработки ТНО и их смолисто-асфальтеновых компонентов. Полученные результаты помогут в разработке новых технологических решений для утилизации и облагораживания обводненного ТУС и нефтяного сырья с высоким содержанием смол и асфальтенов в среде СКВ.

Практическая значимость полученных результатов работы подтверждается Ноу-хау «Лабораторный автоклав высокого давления для исследования высокотемпературных водных процессов». Приказ № 55 от 03.06.2022 г.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и научных форумах: Международная научно-практическая конференция студентов и молодых учёных «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022, 2024 гг.); Международная научно-практическая конференция «Добыча,

подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2021, 2023, 2025 гг.); Международная конференция «Химия нефти и газа» (Томск, 2022, 2024 гг.); V Всероссийская научная конференция с международным участием – Левинтерские чтения (Самара, 2023 г.); XXVIII Всероссийская конференция молодых учёных–химиков (Нижний Новгород, 2025 г.).

Достоверность полученных результатов и обоснованность выводов обеспечиваются применением современных методов анализа полученных продуктов (ИК-спектроскопия, рентгенодифракционный анализ, ПМР-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, элементный анализ, рентгенофлуоресцентный метод определения серы, термогравиметрия, сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения и др.), согласованностью экспериментальных и расчетных данных, статистической обработкой экспериментальных результатов, их сопоставлением с литературными данными.

Личный вклад автора. Автор диссертационной работы участвовал в постановке цели и задач исследования, осуществлял поиск и анализ литературных данных, принимал участие в выполнении экспериментальных работ, в обработке и обсуждении полученных результатов физико-химических методов исследования. Представлял результаты исследования на конференциях различного уровня, участвовал в подготовке материалов для публикаций статей и тезисов по теме диссертационной работы.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 18 работ, в том числе 1 ноу-хау, 8 статей, включенных в перечень ВАК и международные реферативные базы данных, материалы 9 докладов в трудах международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы из 176 наименований. Работа содержит 138 страниц машинописного текста, 49 рисунков и 33 таблицы.

Глава 1. Обзор литературы по теме исследования

1.1 Общие сведения о тяжелом углеводородном сырье и высокомолекулярных компонентах

В настоящее время в России месторождения легкой нефти выработаны более чем наполовину [20]. Однако в больших количествах имеются залежи тяжелых и битуминозных нефтей. Запасы так называемого нетрадиционного сырья (таких как тяжелая нефть (ТН), природный битум (ПБ) и горючие сланцы) значительно превосходят запасы традиционного сырья (легкие и средние нефти). Высоковязких нефтей по некоторым данным имеется 6,2 млрд т, а также имеются большие запасы битуминозных песков [21]. Поэтому с учетом того, что как минимум ближайшие несколько десятилетий, нефть и нефтепродукты будут оставаться основными энергоносителями в мире можно сделать вывод, что при постепенном истощении запасов легких и средних нефтей, внимание исследователей будет направлено на нетрадиционное сырье. В отличие от легких и средних нефтей ТУС характеризуется низким отношением Н/С, низким содержанием дистиллятных фракций, более высокими содержаниями смол, асфальтенов и металлов.

Ежегодно разведывается больше месторождений тяжелой нефти, чем месторождений обычных нефтей. Общие мировые запасы нефти оцениваются в 1,74 млрд тонн. Приблизительно 447,9 млн тонн из общих запасов приходится на тяжёлые нефти. Запасы ТН в значительной степени являются результатом естественной деградации традиционных залежей нефти. Естественная деградация, как правило, имеет биологическое происхождение, поэтому большинство залежей ТН и битумов обнаружено в более молодых породах и на небольших глубинах (обычно от 200 до 2000 м) [22].

Тяжелые нефтяные остатки (ТНО) – остаточные фракции, образующиеся в процессе первичной перегонки нефти при атмосферном давлении либо под вакуумом после отгонки всех дистиллятных фракций. Они представляют собой черные вязкие вещества, при комнатной температуре они могут находиться в жидком (больше свойственно для атмосферных остатков) или почти твердом (вакуумные остатки) состоянии, что зависит от границы отделения летучих фракций или свойств нефти [23]. В составе ТНО сосредоточены 90% всех гетероорганических соединений нефти, а также металлы (ванадий, железо, никель, натрий и др.). Атмосферный остаток представляет собой продукт со дна колонны атмосферной перегонки, температура начала кипения которого составляет 340°C. Вакуумный остаток (гудрон) – продукт перегонки, проводимой под вакуумом. Температура начала кипения при атмосферном эквиваленте составляет более 540°C [24, 25]. Поскольку

ТНО являются продуктами переработки нефти, то свойства различных остатков зависят от границы отбора летучих фракций, то есть от температуры, при которой прекращают перегонку. ТНО можно рассматривать как нефтяную дисперсную систему (НДС) с дисперсной фазой из асфальтенов и дисперсионной средой из смол и масел (мальтенов).

Факторы, которые сдерживают развитие методов анализа ТНО, это чрезвычайно высокая вязкость образцов и связанная с этим сложность пробоподготовки, сильное отличие в физико-химических свойствах компонентов, входящих в состав остатков, и отсутствие стандартных образцов состава ТНО [26]. Знания состава и свойств остатков тяжелых нефтей, определенных традиционными методами, еще недостаточно для прогнозирования поведения подобного сырья в процессе облагораживания. Состав и свойства остатков изменяются в широких пределах, а наличие сравнительно большого числа полифункциональных молекул приводит к образованию ассоциаций, влияющих на реакционную способность. Переработка тяжелой нефти, нефтяных остатков и битумов, позволяющая увеличить объемы производства бензина и других жидких топлив, немыслима без изучения компонентов этого высококипящего сырья [1]. Отсюда очевидно, что необходимы знания о составе остатков и компонентах, вызывающих конкретные проблемы, и об изменениях свойств в процессе переработки.

Нефть и ТНО представляют собой сложную смесь углеводородов и гетеросоединений, состоящую из огромного количества различных органических молекул, хранящих информацию о соединениях древней живой материи и истории их превращений. Разнообразие компонентов делает определение ее полного химического состава практически невозможным. В настоящее время наиболее часто используемыми подходами к изучению состава нефти является ее разделение на химически однородные группы: насыщенные углеводороды, ароматические углеводороды, смолы и асфальтены с последующим их исследованием [27, 28].

Соединения, построенные из полициклических ароматических или нафтоароматических ядер с алкильными заместителями и гетероатомами, объединяют общим термином «смолисто-асфальтеновые вещества» (САВ). САВ называют коксообразующими компонентами. Способность асфальтенов к образованию осадков и отложений является основным негативным фактором в различных процессах – добыча, транспортировка и переработка [29]. Смолы и асфальтены наиболее сложно построенные компоненты нефтяной системы. Их углеводородный каркас состоит из нафтоароматических и гетероароматических циклов с алкильными боковыми заместителями [30]. Для асфальтенов основными алкильными заместителями являются C_1 – C_4 , но возможно и присутствие более длинных цепей до C_{16} – C_{20} . САВ концентрируются в ТНО – мазутах, полугудронах,

гудронах, битумах, крекинг-остатках и др. Содержание смол и асфальтенов в нефтях и ТНО различно и может составлять, в зависимости от их типа и плотности, от долей процентов до 70% мас. и выше. Асфальтены и смолы, выделенные из тяжелых нефтяных остатков, отличаются от нативных смол и асфальтенов. Они характеризуются более низкими молекулярными массами и более низким отношением Н/С, так как при высокотемпературной обработке нативные асфальтены подвергаются деструкции и дегидроконденсации [31].

Смолы – высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефти, растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах. Представляют собой твердые или высоковязкие аморфные вещества черного или бурого цвета. Смолы существенно различаются по средней молекулярной массе – от 450 до 1500 а.е.м. Суммарное содержание гетероатомов изменяется также в широких пределах – от 3,5 до 12,5%, но во всех случаях содержание гетероатомов в средней молекуле больше единицы [32]. Это системы, содержащие пять-шесть колец ароматического, нафтенового и гетероциклического строения, соединенные посредством алифатических структур (рис. 2). Металлы – Fe, Ni, V, Cr, Mg, Co и др. могут находиться в смолах в виде: элементарноорганических соединений; солей металлов, замещающих протон в кислотных функциональных группах; хелатов; комплексов нескольких однородных или смешанных лигандов; комплексов с гетероатомами или π -системой полиароматических асфальтеновых структур [33-35].

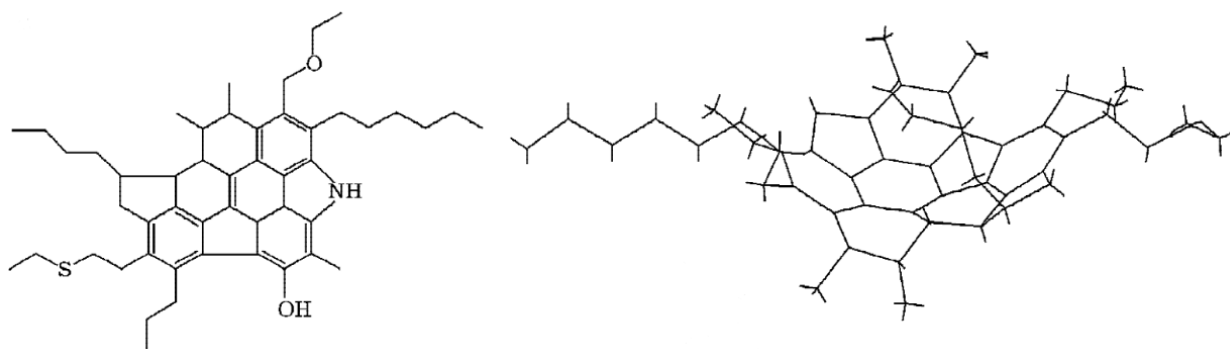


Рисунок 2 – Схематическое изображение молекулы смол [36]

Смолы являются структурными аналогами асфальтенов, но имеют меньшую молекулярную массу и повышенное атомное соотношение Н/С. Разделение высокомолекулярных нелетучих компонентов нефти трудно базировать на химических и структурных особенностях. Смолы и асфальтены образуют надмолекулярные структуры, поэтому четкого разделения этих компонентов достигнуть невозможно. При выделении асфальтенов с ними соосаждаются частично и смолы. На четкость разделения оказывают влияние природа и количество растворителя, соотношение смол и асфальтенов в

анализируемом продукте, температура, агрегативная устойчивость надмолекулярных образований и др. факторы [37-39].

Смолы являются нестабильными соединениями, выделенные из нефти и ее тяжелых остатков могут превращаться в асфальтены, т.е. перестают растворяться в *n*-алканах C₅-C₈. По содержанию смол нефти подразделяются на малосмолистые (содержание смол ниже 18%), смолистые (18-35%), высокосмолистые (свыше 35%). Существуют разные подходы к выделению смол путем осаждения или экстракции. Экстракция смол растворителями различной полярности позволяет разделить их на фракции: бензольные и спирто-бензольные смолы. Последние характеризуются большей степенью окисленности [40].

В Институте химии нефти СО РАН выполнен существенный объем исследований по составу и свойствам смол и асфальтенов, а также разработано множество вариантов и схем их выделения и фракционирования и предложен метод определения структурно-групповых характеристик. Расчет параметров «средней молекулы» асфальтенов и смол осуществляется на основе данных ПМР, ММ и элементного анализа [41]. Показано, что асфальтены отличаются от смол следующим:

- более крупный средний размера полиароматических блоков;
- меньшая средняя длина и меньшая доля алифатических заместителей;
- меньшая развитость нафтеновых фрагментов, конденсированных с ароматическими структурами.

Асфальтены – самые тяжелые, наиболее полярные и сложные молекулы, присутствующие в нефти. Они обладают высокой растворимостью в таких растворителях, как толуол, хлороформ, но нерастворимые в низших алканах (C₅–C₇) [42-44]. Компоненты, не растворяющиеся в петролейном эфире, бензоле, *n*-алканах C₅ – C₇, четыреххлористом углероде и сероуглероде, называют карбоидами. Соединения, растворимые в CS₂, относят к карбенам. Молекулярная масса усредненной молекулы асфальтенов может варьироваться в диапазоне от 1600 до 6000 а.е.м. [45]. Основной особенностью асфальтенов является сильная способность к агрегированию, в основном за счет дисперсионного взаимодействия между полиароматическими структурами, полярными группами, а также образование водородных связей между гетероатомами и др. с переносом заряда. Проведены соответствующие расчеты, подтверждающие склонность асфальтенов к агрегации за счет образования комплексов с переносом заряда. [46, 47]. Учитывая повышенное содержание асфальтенов и их первостепенную роль в структурировании нефтяной дисперсной системы, особенности состава и свойств этих компонентов являются важнейшим фактором в процессах добычи, транспортировки и переработки нефти [48].

Впервые термин «асфальтены» был предложен в 1837 г. Жаном Батистом Буссенго, который охарактеризовал их как остаток от перегонки битума, нерастворимый в спирте, но растворимый в скипидаре. Есть различные теории о происхождении асфальтенов в нефти. Одна из широко распространенных теорий предполагает, что нефтяные асфальтены – это крупные растворимые фрагменты керогена, претерпевшие катагенетические трансформации в процессе образования нефти. Данная гипотеза построена на большом сходстве состава и структуры нефтяных асфальтенов с асфальтенами битумоидов и керогеном. Другая теория утверждает, что нефтяные асфальтены имеют вторичное происхождение, т.е. являются продуктом преобразования компонентов нефти в процессе ее катагенетической трансформации [49].

Выделение асфальтенов из нефтяной системы является многофакторным физическим процессом. Не существует какого-либо единственного параметра, который бы полностью определял этот процесс, но можно выделить некоторые обоснованные критерии для осаждения асфальтенов, в зависимости от которых будут меняться характеристики, а именно: полярность и степень ароматичности асфальтенов; молекулярная масса; трехмерная структура (мицелла); растворяющая способность экстрагирующей жидкости, используемой для выделения; требуемое время для обеспечения проникновения этой жидкости в мицеллу; отношение экстрагирующей жидкости к нефтяному сырью; температура, которая может уменьшить индукционный период, являющийся необходимым условием диффузионно-контролируемого процесса; давление, применяемое в особенности в процессах переработки как средство, поддерживающее низкокипящие углеводородные жидкости в жидкой фазе. В связи с этим, понятие «асфальтены», как заметил К. Готлиб, имеет столько же определений, сколько известно методов их выделения. Для того чтобы избежать разногласий в определении содержания и составе асфальтенов, разработаны стандартизированные процедуры их выделения, в которых четко указываются растворитель, отношение растворитель/нефть, контактное время и температура [50,51,36].

Проведено множество исследований, направленных на выяснение химической структуры асфальтенов и механизмов, способствующих их агрегации. Представления о строении молекул асфальтенов с развитием физико-химических методов анализа существенно расширяются. Однако, вопрос о числе и соотношении ароматических, нафтеновых и гетероциклических колец остается до сих пор открытым. Построение модели асфальтеновых молекул значительно осложняется в связи с возможностями асфальтенов «адаптироваться» к конкретной окружающей среде (природные нефти, нефтепродукты, чистые растворители) путем изменения равновесной молекулярной структуры. Из-за наличия подобной адаптации асфальтены иногда называют «молекулярными хамелеонами»

[52]. Но изучение строения и структуры молекул асфальтенов необходимо для моделирования поведения нефтяных систем в различных условиях. На рисунке 3 изображена предложенная в 1961 г. Т. Йеном пачечная модель строения асфальтенов типа «plate to plate». В основу модели была положена принципиальная возможность плоскопараллельной ориентации полиароматических фрагментов разных молекул. Их объединение в результате высокой интенсивности межмолекулярных взаимодействий происходит с образованием слоистых стэкинг-структур [53].

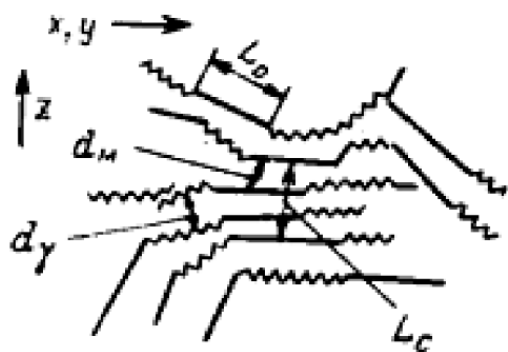


Рисунок 3 – Поперечный разрез двумерной модели структуры асфальтенов

Р.С. Виннифордом представлена в 1968 г. модель асфальтенов состоящая преимущественно из ароматических циклов (рис. 4а) [54]. Предложенная С.В. Феррисом в 1967 г. модель представлена общей компактной поликонденсированной структурой с равной степенью конденсации нафтеновых и ароматических циклов [55]. По их мнению, асфальтены образуют псевдокристаллиты, состоящие из конденсированных ароматических слоев, которые могут включать отдельные слои из нескольких молекул. В целом эта работа согласуется с ранее опубликованными концепциями ароматических структур, изложенными Йеном, Эрдманом и их коллегами (рис. 4б).

Модель молекулы асфальтенов по Альтгелту (рис. 5) представляет собой отдельные конденсированные циклоалкано-арено-гетероциклические фрагменты, соединенные между собой метиленовыми цепочками. В зависимости от природы и степени метаморфизма нефти, метиленовые цепочки, по-видимому, смогут замыкаться с образованием циклоалкановых колец различной величины. При этом будет получаться общая более или менее компактная поликонденсированная структура [56].

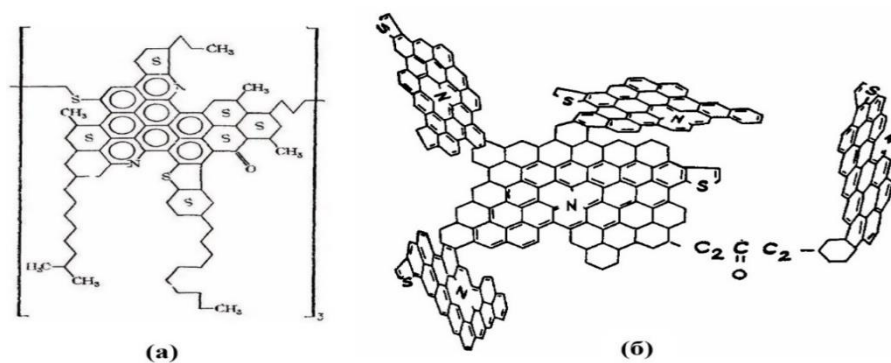


Рисунок 4 – Гипотетическая модель строения молекул асфальтенов Виннифорда (а) и Ферриса (б)

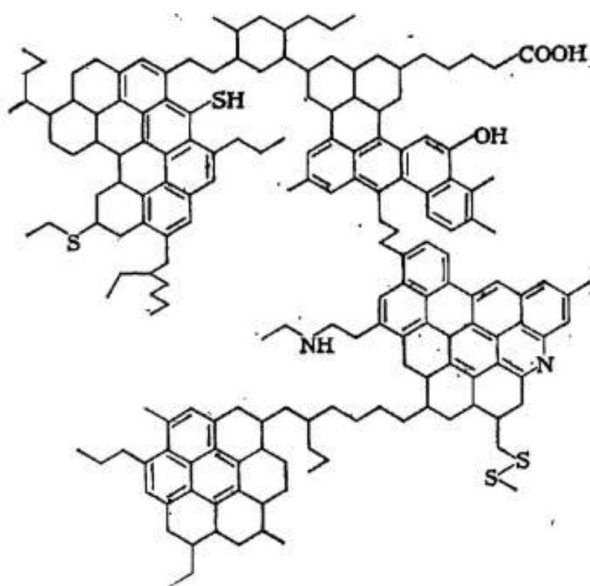


Рисунок 5 – Гипотетическая модель строения молекул асфальтенов Альтгельта

Также для описания химической структуры молекул асфальтенов было предложено две основные модели: «континент» и «архипелаг» (рис. 6). Континентальная модель показывает асфальтены как молекулы, состоящие из полициклического ароматического ядра, окруженного алифатическими цепями. Молекула состоит из объемного полициклического ароматического фрагмента (ПАФ) 7-8 колец и коротких периферийных заместителей с длиной 5-6 атомов углерода. Модель архипелага представлена небольшими группами ароматических ядер, соединенных алифатическими цепями. Модель характеризуется небольшим ПАФ (5-7 колец) и длинными алкильными заместителями (более 6 атомов углерода) [57-59]. Согласно данным [60,61] в сырье возможно одновременное существование асфальтенов разного типа, но доминирующими являются асфальтены типа «континент». Это подтверждается результатами работы, проведенных группой исследователей [62].

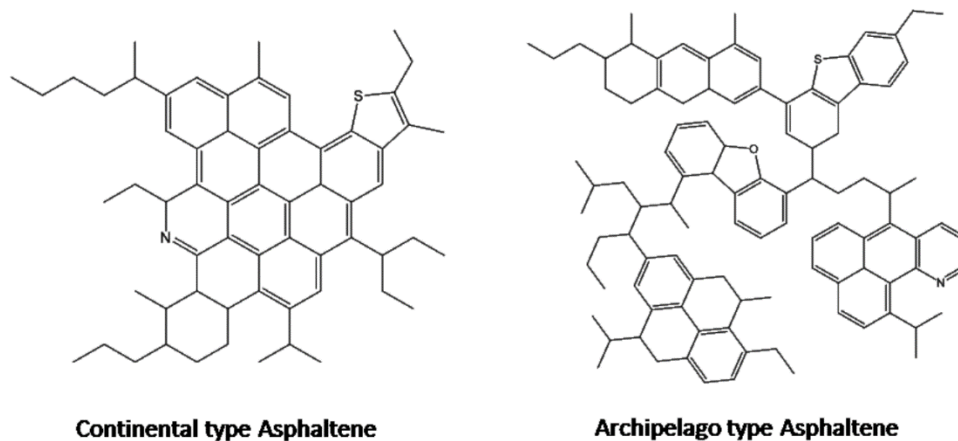


Рисунок 6 – Гипотетические структуры молекул асфальтенов типа «континент» и «архипелаг» [63]

Наиболее совершенная модель для описания молекулярных характеристик предложена Маллинсом – «Модифицированная модель Йена» [64]. Фундаментом модели является «континентальная» молекула, как наиболее стабильная и часто встречающаяся в составе асфальтенов (рис. 7).

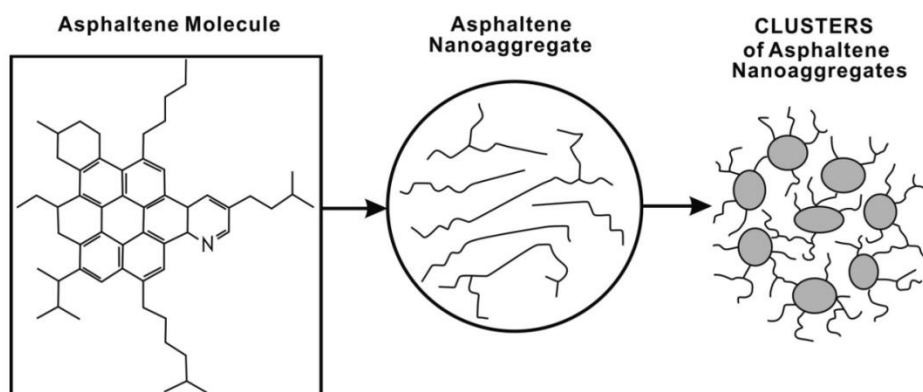


Рисунок 7 – Схематическое представление модели Йена-Маллинса о структурной иерархии асфальтенов [65]

Молекулярная единица асфальтенов состоит из нафтеноароматического образования, обрамленного алкильными заместителями. Такие молекулярные единицы склонны беспорядочно самособираться с образованием наноагрегатов и кластеров, которые могут существовать в виде стабильных мицелл в нефтяных системах. Высокую склонность асфальтенов к ассоциации отмечали еще Пфейфер, Нейман, а в дальнейшем Спейт [65]. В работе [66] исследователи из Швейцарии, Испании и США для изучения асфальтенов решили использовать комбинацию атомно-силовой (АСМ) и сканирующей туннельной микроскопии. Использование этих методов позволило идентифицировать строение более чем 150 отдельных молекул из асфальтеновой фракции различного происхождения. Исследователи незначительно нагревали фракцию асфальтенов при ультравысоком

разрежении $P \approx 1 \cdot 10^{-10}$ мбар) – это заставляло индивидуальные молекулы покидать фракцию, после чего их улавливали с помощью субстрата. Расположенные на подложке молекулы изучали атомно-силовой микроскопией (для изучения расположения атомных ядер) и сканирующей туннельной микроскопией (для получения информации об их электронном строении). По результатам исследования сделан вывод, что молекулы асфальтенов представляют собой центральное ароматическое ядро, окруженное боковыми алкильными фрагментами (рис. 8). В ряде случаев полициклические ароматические фрагменты связаны алкильными цепями (модель «архипелаг»), однако в большинстве случаев имеется единственный ароматический центр с периферийными алкильными цепями (модель «остров» или «континент»).

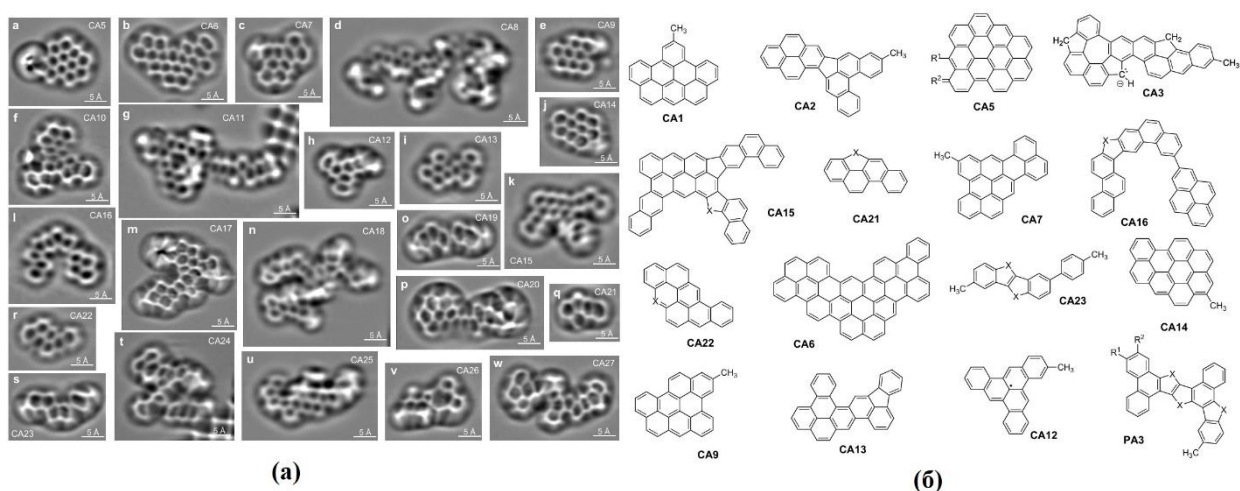


Рисунок 8 – Результаты визуализации молекул асфальтенов по Шулеру [71] (а), предложенные структуры, основанные на измерениях АСМ и орбитальных изображениях СТМ (б)

Агрегация асфальтенов является еще одной темой, вызывающей значительный интерес среди исследователей. Каванака и его коллеги [67] использовали коллоидную модель для описания этого поведения. Они предположили, что смолы играют ключевую роль в стабилизации асфальтенов и их удержании в взвешенном состоянии в нефти. В ходе исследования они пришли к выводу, что смолы адсорбируются на поверхности асфальтенов, что приводит к их стабилизации благодаря отталкиванию между адсорбированными смолами и смолами в растворе. Таким образом, стабильность асфальтенов зависит от количества смол, адсорбированных на их поверхности.

Другие исследователи [68] представили модель супрамолекулярных сборок, объединяющую кооперативное связывание через кислотно-основные взаимодействия, водородные связи, координационные комплексы металлов, а также циклоалкильные и алкильные группы для формирования гидрофобных карманов и ароматической π - π -

укладки. Эта модель воспроизводит агрегационное поведение асфальтенов в органических растворителях.

Как отмечалось ранее, молекулы асфальтенов представляют собой полициклические ароматические структуры, содержащие значительное количество гетероатомов, таких как сера (от 0,3 до 10,3%), азот (0,6 до 3,3%) и кислород (0,3 до 4,9%), а также металлы, такие как никель (до 0,2%) и ванадий (до 0,15% мас.). Качественный состав и суммарное содержание гетероатомов, отношение Н/С в смолах и асфальтенах сильно зависит от химической природы нефтей. По существующим представлениям все компоненты рассеянного органического вещества пород и нефтей, в том числе асфальтены и смолы, несут в своем элементном составе, химической структуре и стереохимии информацию о генезисе ископаемого органического вещества и процессах, происходящих при его трансформации в осадочной толще. Асфальтены являются продуктами наиболее близкими к керогену. Разница заключается в том, что кероген – биополимер, а асфальтен – биоолигомер [31, 69].

Гетероатомы и металлы обычно присутствуют в асфальтенах в виде гетероциклических соединений серы и азота, а также порфириновых металлоорганических соединений, представленных на рисунке 9.

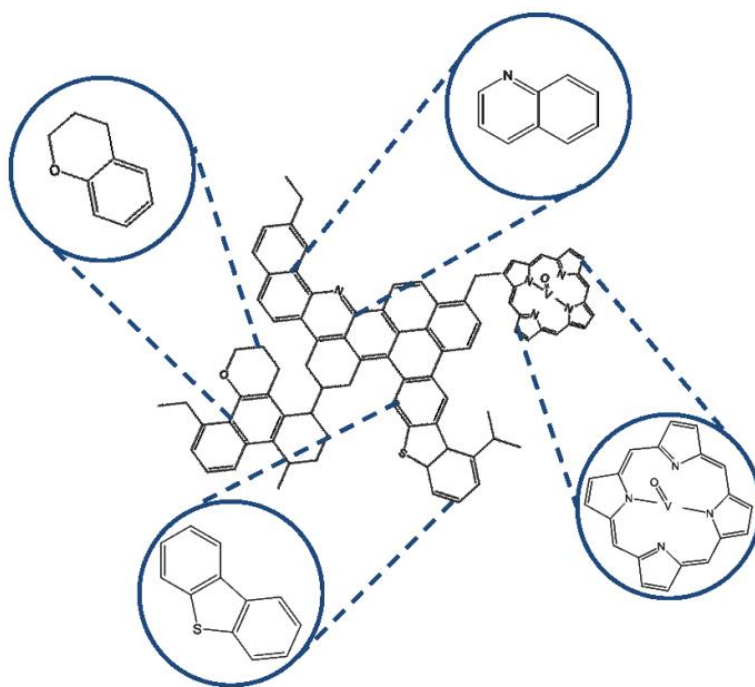


Рисунок 9 – Структуры гетероатомов (S, N и O) и металлов (Ni и V), обнаруженные в молекулах асфальтенов [63]

Азотсодержащие гетероциклические соединения более устойчивы, чем серосодержащие гетероциклы, в гидротермальных реакциях в сверхкритических условиях.

Кроме того, молекулы, содержащие в своей структуре больше одного гетероатома являются более реакционноспособными, чем молекулы с одним гетероатомом [70]. Кислород был идентифицирован в карбоксильных, фенольных, карбонильных группах и в гетероатомных кольцевых системах, а также может присутствовать в составе кислотных гидроксильных групп [71, 72]. Сера встречается в виде бензотиофенов, дибензотиофенов и бензонафтотиофенов, более высоко конденсированные тиофеновые соединения могут также существовать, но исключаются из идентификации из-за низкой летучести. Другие формы соединений серы, которые встречаются в асфальтенах, включают алкил-алкил, алкил-арил и арил-арил сульфиды [73, 74].

Анализ литературных данных показывает, что исследования, направленные на изучение состава и свойств смолисто-асфальтеновых компонентов, выделенных из ТНО, а также выявление закономерностей их преобразования, являются актуальными и будут способствовать выяснению механизма превращения, а также помогут энергетическому рынку в дальнейшем с вовлечением в переработку ТУС.

1.1.2 Процессы переработки тяжелого углеводородного сырья

Технический уровень большинства НПЗ РФ пока еще не соответствует передовому мировому уровню. В российской нефтепереработке основной проблемой отрасли продолжает оставаться низкая глубина переработки нефти (в России – 74,2%, в Европе – 85%, в США – 96%). Основными причинами являются – минимум вторичных процессов и недостаточный уровень процессов, улучшающих качество получаемых продуктов. Наличие на НПЗ процессов прямой перегонки нефти и установок, улучшающих качество прямогонных фракций, позволяет получить глубину не более 60%, наличие процессов переработки вакуумного газойля увеличивает глубину переработки до 75 – 80%, и только переработка мазута, гудрона и тяжелых остатков вторичных процессов позволяет перейти рубеж в 85 – 90%. В настоящее время в России основная доля тяжелых нефтяных остатков идет на производство котельных топлив. В результате сгорания такого топлива в атмосферу выбрасываются токсичные соединения металлов: за полный жизненный цикл ТЭЦ количество выведенного с мазутом V_2O_5 составляет 19,2 тыс. тонн и еще половина уносится с дымовыми газами. V_2O_5 относится к первому классу опасности вредных для человека веществ: его среднесуточная ПДК равна 0,002 мг/м³.

Ожидается дальнейшее увеличение объема перерабатываемой высокосернистой нефти (в 2010 году – 67 млн тонн, а в 2015 году уже 83 млн тонн) – как за счет регионов, традиционно добывающих тяжелую нефть (Республика Татарстан, Республика

Башкортостан, Удмуртская Республика, Оренбургская область), так и за счет «нетипичных» регионов (Тимано-Печорская провинция и Западная Сибирь). Так как строительство мощностей по глубокой переработке нефти перенесено на второй этап модернизации, и сроки реализации этого этапа в настоящее время сдвинуты к 2025 году, это может отрицательно сказаться на возможностях НПЗ РФ перерабатывать высокосернистое сырье. Выходом из сложившейся ситуации является ускорение модернизации нефтеперерабатывающей промышленности РФ в направлении строительства установок, углубляющих переработку [75].

Одним из способов увеличения глубины переработки нефти является развитие деструктивных процессов переработки тяжелых нефтяных остатков, которые характеризуются повышенным содержанием металлов и асфальтенов. Концентрация этих элементов в ТНО в 2-4 раза выше, чем в нефти. Металлы в тяжелых нефтяных остатках представлены в основном ванадием и никелем, которые находятся в виде металлоорганических соединений непорфиринового характера, а меньшая их часть – в виде металлопорфириновых комплексов (25% от общего содержания металлов в остатке). Наличие данных компонентов значительно затрудняет переработку нефтяных остатков в процессах каталитического крекинга и гидрокрекинга, так как приводит к необратимой дезактивации катализаторов. Трудности возникают за счет отравления, осмоления и коксования активной поверхности катализатора и, как следствие, снижается срок его службы. Для обеспечения приемлемой глубины переработки с помощью известных технологий требуются большие капиталовложения, высокие процентные нормы эксплуатационных затрат и оборотных средств. Также образующиеся при переработке ванадаты щелочных металлов способствуют высокотемпературной коррозии поверхностей оборудования, снижению срока службы турбореактивных, дизельных и котельных установок, газовой коррозии активных элементов газотурбинных двигателей [76].

Основными процессами переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) являются термический и каталитический крекинг, гидрокрекинг, висбрекинг и другие разновидности указанных процессов. Коммерчески доступные процессы облагораживания ТНО и основные условия их эксплуатации приведены в таблице 1. Несомненное преимущество термических процессов конверсии ТНС перед термокаталитическими – более низкие требования к качеству сырья (содержанию металлов, коксуемости), малые капитальные и эксплуатационные затраты. Наиболее эффективными процессами переработки тяжелого нефтяного сырья являются процессы, основанные на увеличении соотношения Н/С в нефти. Для достижения этой цели обычно применяются технологии, основанные на удалении

углерода и добавлении водорода, которые имеют преимущества и недостатки по экономическим и техническим причинам [77-80].

Процессы удаления углерода (термические процессы) – это процессы, при которых макромолекулы, обнаруженные в тяжелой нефти, расщепляются на две молекулы: первая с небольшой ММ и с высоким соотношением Н/С, обычно называемую дистиллятом, и вторую с низким соотношением Н/С – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), которые могут конденсироваться в кокс. С другой стороны, процессы добавления водорода, такие как гидрокрекинг и гидроочистка, увеличивают соотношение Н/С в молекуле за счет добавления водорода, что приводит к снижению выхода кокса и увеличению выхода более легких жидких углеводородов. Современные технологии, используемые для добавления водорода и удаления углерода, имеют свои недостатки. Например, в технологиях гидрообработки/гидроконверсии катализаторы могут быть легко дезактивированы твердыми продуктами и отложениями металла, что требует использования дорогостоящих схем регенерации или обновления катализатора.

Более того, процессы гидроконверсии потребляют огромное количество водорода, а производство водорода является одной из самых дорогостоящих операций на нефтеперерабатывающих заводах. В качестве альтернативы может быть применено некаталитическое удаление углерода, что приведет к снижению выхода жидких продуктов, а также к большему выходу кокса. Экономическая ценность кокса не так привлекательна, как у компонентов масел, таких как бензиновая и дизельная фракции [81, 82].

Растущая необходимость переработки тяжелого нефтяного сырья сделала традиционные технологии нефтепереработки, основанные на добавлении водорода и удалении углерода (коксование, каталитический крекинг или гидроочистка), недостаточными и непригодными в качестве самостоятельного метода переработки. Поэтому для получения более высоких выходов нефти хорошего качества лучшей альтернативой является сочетание различных технологий в интегрированном процессе. Кроме того, необходимо решить важные технические проблемы, такие как оптимизация процесса, отравление и дезактивация катализатора, высокий уровень коксования и низкий выход более ценных продуктов. Вышеуказанные проблемы открывают возможность для разработки и применения новых технологий, таких как реализация гидротермальных процессов в воде в околоскритических и сверхкритических условиях. Использование сверхкритической воды в модернизационных технологиях может устранить необходимость использования дорогостоящих катализаторов или добавления большого количества водорода извне.

Таблица 1 – Традиционные и коммерчески доступные процессы облагораживания ТНО [76]

Способ удаления	Экстракционный	Адсорбционный	Каталитический	Гидрогенизационный	Термический	Комбинированный
Суть удаления	Удаление металлов в составе смолисто-асфальтовых веществ, отделяемых от нефтяного сырья с помощью коагулянтов	Выделение металлов из нефтяного сырья с помощью адсорбентов, дополняемое термообработкой	Разрушение металлосодержащих соединений в присутствии расщепляющего катализатора и осаждение металлов на нем	Разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой и осаждение металлов на катализаторе	Термическое разрушение металлосодержащих соединений и концентрирование металлов в остатках термолиза, в коксе	Разрушение металлосодержащих соединений гидрогенизационной переработкой без катализатора
Название процесса	Деасфальтизация растворителями	Адсорбционная очистка; Селективная очистка; Адсорбционно-каталитическая очистка	Каталитический крекинг	Гидроочистка; Гидрокрекинг	Висбрекинг; Термический крекинг; Замедленное коксование; Термоконтактный крекинг без газификации кокса (флюидкокинг) и с газификацией кокса (флексикокинг)	Гидровисбрекинг; Гидрококсование; Гидропиролиз; Донорно-сольвентный крекинг
Степень превращения сырья с н.к. >350°C, % мас.	0-50	0-50	До 80	До 90	5-75	20-90
Степень удаления металлов, %	70-80	80-95	80-96	60-90	70-80	60-80

1.2 Физико-химические свойства сверхкритической воды

Сверхкритическое состояние вещества было обнаружено Шарлем Каньяр де Латуром в 1822 году. Он установил, что при нагревании спиртов, запаянных в стеклянную колбу, в определенном температурном диапазоне происходит потеря их прозрачности. Дальнейшее повышение температуры приводило к восстановлению прозрачности и заполнению флюидом всего объема колбы. Впоследствии было установлено, что эти трансформации обусловлены фазовыми переходами второго рода [83]. К настоящему времени накоплено обширное количество экспериментальных данных по исследованию десятков веществ при условиях, приближенных к их критическим точкам, особенно важным являются исследования свойств субкритической и сверхкритической воды, а также процессов, в которых она участвует [84]. Сверхкритическим называют состояние вещества, при котором исчезают различия между жидкой и газовой фазами. Вода в сверхкритическом состоянии представляет собой плотный газ, а ее физико-химические свойства имеют свои особенности (рис. 10). При сверхкритических параметрах ($T > 374,2^{\circ}\text{C}$, $P > 22,1 \text{ МПа}$) вода обладает низкой вязкостью, низкой диэлектрической проницаемостью, высокой плотностью, становится универсальным растворителем органических веществ и газов [85-87].

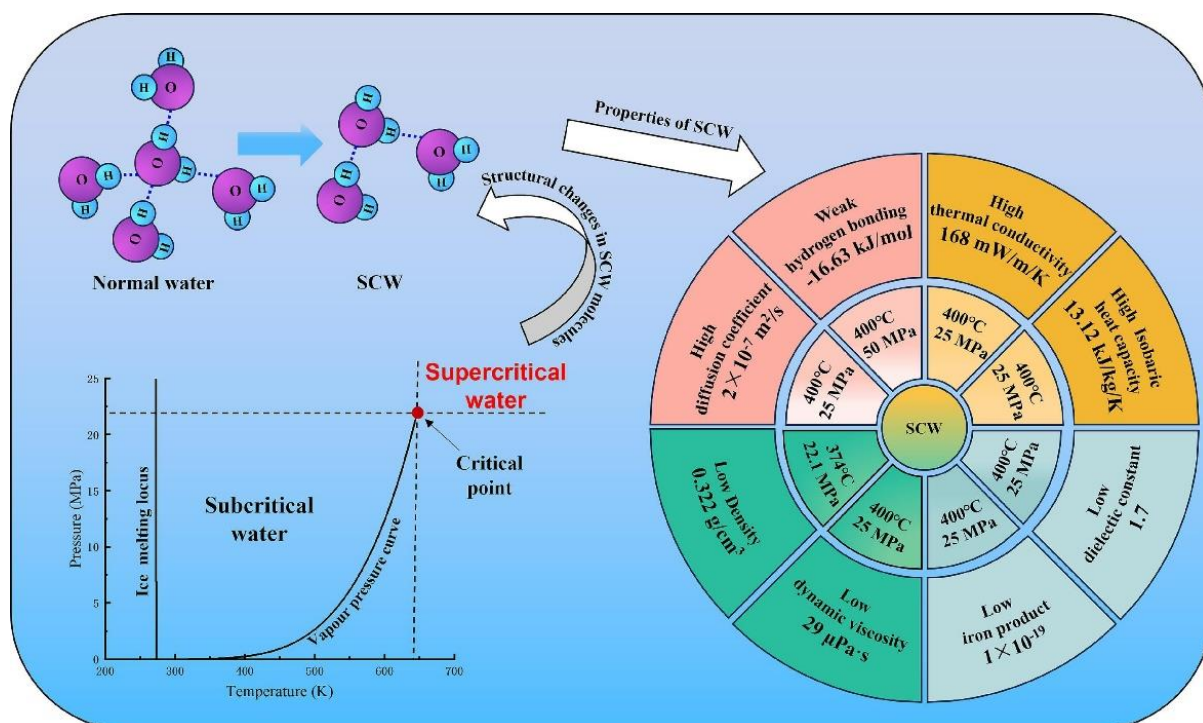


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма воды [88]

Физико-химические свойства воды в зависимости от давления и температуры представлены в табл. 2. Свойства воды вблизи или выше критической точки сильно

отличаются от свойств воды, наблюдаемых в условиях окружающей среды. При достижении критической точки свойства не меняются скачкообразно, изменения имеют непрерывный характер. Водородная связь, характерная для воды в условиях окружающей среды, полностью разрушается при превышении критической точки, превращая воду в отличный растворитель для органических соединений. Вода в таком состоянии занимает промежуточное положение между жидкостью и газом. Разрушение водородных связей при приближении к критической точке приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости воды, изменению ее динамической вязкости и увеличению коэффициента диффузии. Изменение вязкости, теплоемкости, коэффициента диффузии и плотности воды приводит к изменению транспортных характеристик водных растворов. Особенности изменений физических свойств воды связаны со структурой ее молекулы и особенностями межмолекулярных взаимодействий [89-92].

Таблица 2 – Физико-химические свойства воды

Физико-химические свойства	Нормальная вода	Субкритическая вода	Сверхкритическая вода	Сверхкритическая вода	Перегретая вода
Температура (°C)	25	250	400	400	400
Давление (МПа)	0,1	5	25	50	0,1
Плотность (г/см ³)	0,997	0,80	0,17	0,58	0,0003
Диэлектрическая проницаемость	78,5	27,1	5,9	10,5	1
Ионное произведение, рКw	14,0	11,2	19,4	11,9	-
Удельная теплоемкость, C_p Дж/(кг·К)	4,22	4,86	13	6,8	2,1
Вязкость, мПа*с	0,89	0,11	0,03	0,07	0,02
Теплопроводность, Вт/м·К	608	620	160	438	55

Кроме того, также наблюдаются изменения таких свойств, как ионное произведение и диэлектрическая проницаемость (рис. 11). Значительное увеличение ионного произведения достигается, когда вода приближается к критической точке, но при превышении критической точки ионное произведение воды резко уменьшается. Диэлектрическая проницаемость уменьшается с увеличением температуры и увеличивается с увеличением плотности. Причина относительно низкого значения диэлектрической проницаемости по сравнению с водой в нормальных условиях заключается в уменьшении числа водородных связей. Это означает, что когда вода достигает критической точки, значение диэлектрической проницаемости ниже, чем то, которое наблюдается в условиях окружающей среды.

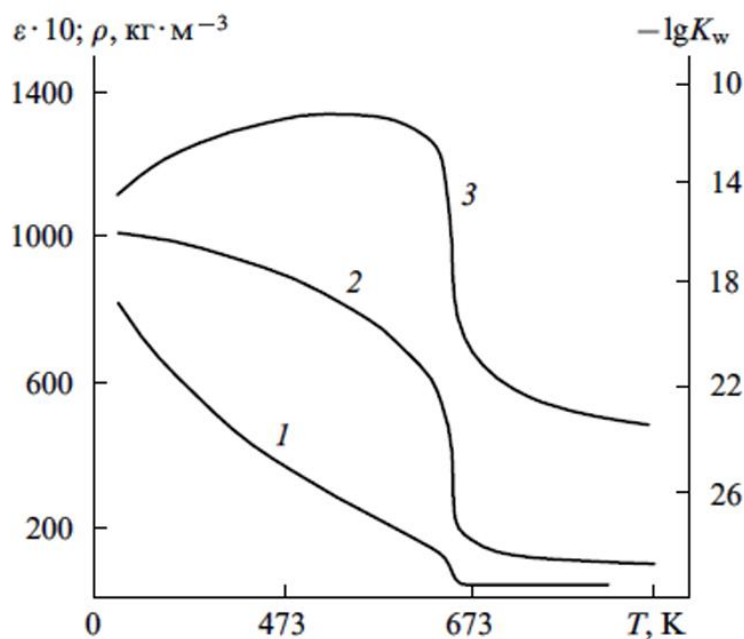


Рисунок 11 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (1), плотности (2) и ионного произведения воды (3) при давлении 24 МПа [84]

Таким образом, СКВ ведет себя скорее, как неполярный растворитель, чем как полярный, что объясняет его способность растворять неполярные органические соединения. В работе [93] автор предположил, что небольшой дипольный момент воды указывает на слабую водородную связь в СКВ, это объясняет слабую силу притяжения между двумя ионами противоположных знаков, что и делает СКВ неполярным растворителем. Помимо этих свойств, вода в окологранных и сверхкритических условиях считается безопасным и нетоксичным зеленым растворителем, который может действовать как растворитель, инициатор и реагент в одном и том же химическом процессе. Вследствие этого облагораживание ТНС в СКВ характеризуется высокой эффективностью, которая повышается при использовании катализаторов [94].

Вследствие различия физических свойств при достижении субкритической и сверхкритической областей механизмы протекающих реакций принципиально различаются. В субкритической зоне вода является не только растворителем и химическим реагентом, но также и кислотно-основным катализатором, поскольку при повышении температуры до 300°C она становится одновременно более сильным основанием и кислотой вследствие увеличения ионного произведения. Однако стоит отметить, что при приближении к критической точке вода перестает быть эффективным кислотно-основным катализатором. Для сверхкритической воды характерны процессы, как правило происходящие через образование свободных радикалов [17, 95, 96].

Согласно результатам исследований [97-102], процесс облагораживания ТУС в среде сверхкритической воды включает преобразование и крекинг высокомолекулярных компонентов, замедление коксообразования, и удаление гетероатомных соединений. Основными преимуществами этого процесса перед традиционными термическими методами, помимо экологичности, является улучшение массопереноса и рост конверсии углеводородного сырья. Это становится возможным благодаря способности воды в сверхкритическом состоянии, растворять газы и неполярные соединения [103]. Кроме того, наличие в реакционной среде атомов водорода, образующихся по схеме парового риформинга через промежуточный синтез-газ, позволяет предотвращать реакции рекомбинации и поликонденсации радикальных частиц, возникающих в результате деструкции высокомолекулярных компонентов [104-106].

1.3 Превращение модельных соединений в сверхкритической воде

Как упоминалось ранее, ТУС представляет собой сложную смесь углеводородов, состоящую из огромного количества различных органических молекул, что осложняет понимание процессов, протекающих в условиях СКВ. Поэтому некоторыми исследователями предпринята попытка рассмотреть преобразование компонентов нефти на примере отдельных модельных соединений в СК условиях.

В случае тяжелого нефтяного сырья в качестве модельных соединений применяются полиароматические и алифатические углеводороды, а также их производные, содержащие серу и другие гетероатомы. Полиароматические углеводороды обладают высокой стабильностью при температуре 460°C в условиях сверхкритической воды, поэтому для их преобразования необходимо использовать источники водорода, или кислорода, или катализаторы. Применение окислителей для крекинга полиароматических соединений в процессе гидротермальной обработки в сверхкритической воде приводит к внедрению атомов кислорода в структуры, что приводит к образованию оксигенатов. Эти оксигенаты менее стабильны в условиях процесса и более подвержены крекингу [6].

Авторы работы [107] на смесях модельных гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений: бензотиофен, тиантрен, тиохроман-4-ол и 2-(метилтио) бензотиазол, хинолин и изохинолин, изучали процесс удаления из них гетероатомов в среде СКВ. Условия процесса: температура – 400°C, давление 22 МПа, продолжительность составила 48 ч. По результатам работы были предложены механизмы протекающих реакций. Установлено, что СКВ способствует более интенсивному разрыву кольца гетероциклических сера- и азотсодержащих соединений с образованием более широкого

спектра соединений, чем в случае безводного пиролиза в среде азота. Схожие механизмы преобразования хинолина были предложены и Хаузером [108]. Авторы также отмечают, что процессы преобразования гетероатомных соединений протекают очень медленно, что обусловлено их высокой термической стабильностью.

В работе [109] изучалось влияние давления, температуры и соотношения между кислородом, используемого окислителя (H_2O_2), по отношению к стехиометрическому кислороду $O/O_{стех.}$ на селективность и выход модельного соединения – фенантрен. В качестве продуктов реакции были получены жидкие продукты, в основном состоящие из кислородсодержащих соединений, таких как фураны и хиноны, газ, богатый H_2 , и кокс. Изменения давления не повлияли на конверсию фенантрена, но оказало большое влияние на селективность продукта и составы газообразных и жидких продуктов. Максимальный выход жидких продуктов удалось достичь при давлении 230 бар (23,0 МПа), стехиометрическом соотношении $O/O_{стех.} = 0,2$ и температуре $425^\circ C$. При этих условиях выходы газа и кокса оставались низкими.

Авторами [110] рассмотрена особенность процесса окислительной деструкции полиароматических соединений (нафталин, бифенил, фенантрен, флуорен, пирен) и их смесей в суб- и сверхкритической воде, в автоклаве, при температуре $250\text{--}380^\circ C$, в присутствии пероксида водорода. Было установлено, что в случае проведения процесса в СКВ ($T = 380^\circ C$) степень окислительной газификации субстратов с образованием CO_2 и O_2 в качестве газообразных продуктов может превышать 90%. Проведение процесса в субкритической воде либо в отсутствие окислителя приводило к снижению степени конверсии. Тем не менее в составе продуктов также были обнаружены молекулы, содержащие на одно или два ароматических кольца меньше, чем у исходных субстратов.

В работах [111, 112] установлено, что эффект удаления серы из сераорганических соединений тесно связан с ее положением в структуре и реакционная способность модельных сераорганических соединений под воздействием СКВ при $400^\circ C$ и 235 бар (23,5 МПа) подчиняется следующему порядку: дибензилсульфид \approx бензилфенилсульфид $>$ изопропилфенилсульфид \approx гексилсульфид \approx тетрагидротиофен \gg тиофен. Связи C-S в меркаптанах, сульфидах и дисульфидах легко разрываются в СКВ, в то время как ароматическая сера в тиофене трудно поддается удалению в аналогичных условиях из-за стерических затруднений.

В работе [113] изучались возможности сверхкритической воды для удаления серы и металлов, как по отдельности, так и одновременно, из нефтяных фракций. Были выполнены эксперименты со смесью сера- и металлсодержащих соединений (бензо- и дибензотиофен, дифенилсульфид, октадекантиол, никель и ванадилтетрафенилпорфирин), растворенных в

газойле, в СКВ при 400°C и 25 МПа. Установлено, что в СКВ степень обессеривания составила около 15%, а при добавлении катализатора $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и водорода степень обессеривания исследованных соединений увеличилась до 80%. Аналогичным образом, в СКВ содержание металлов в порфиринах снизилось примерно на 15%, тогда как при добавлении водорода и катализатора металлы были удалены полностью. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полное удаление сера- и металлсодержащих соединений невозможно только в СКВ, необходимо активировать данный процесс катализаторами.

Востриков А.А. и др. [114] изучали превращение углеводородов (эйкозана, нафталина и синтетического битума) в среде СКВ в присутствии и отсутствие кислорода в интервале температур от 450 до 750°C. Установлено, что вода участвует в процессе конверсии на химическом уровне: в частности, кислород молекул воды участвует в образовании оксидов углерода. Нафталин в условиях СКВ в отсутствие кислорода оставался стабильным до 600°C. Это объяснялось высокой термодинамической стабильностью исследованных ароматических молекул.

В работе [115] при окислении *n*-гексадекана при разложении H_2O_2 в проточном реакторе при 405–475°C и давлении 22,0 МПа было показано, что соотношение алкенов к алканам зависит от соотношения O/C и времени нахождения в реакторе. Алифатические углеводороды в условиях конверсии в СКВ подвергаются крекингу с образованием более коротких алканов и 1-алкенов, соотношение которых зависит от присутствия в среде дополнительных реагентов, а также от плотности СКВ. Так, в [116] эксперименты по конверсии *n*-гексадекана и полиэтилена в СКВ в автоклавном реакторе при 400 и 420 °C показали, что добавление кислорода и CO в среду приводит к снижению соотношения алкенов к алканам по сравнению с экспериментами в СКВ в отсутствие CO и O_2 . Данный результат обусловлен тем, что в результате взаимодействия CO с СКВ – по реакции водяного газа – образуется водород, который взаимодействует с алкенами с их превращением в алканы.

В работе [117] исследовали каталитическую активность и стабильность катализаторов NiMo/SiO_2 при крекинге модельного соединения – фенантрена. Эксперименты по крекингу фенантрена в сверхкритической воде проводились в реакторе периодического действия из нержавеющей стали объемом 18 мл. Катализаторы NiMo/SiO_2 были получены методом золь-гель. Показано, что жидкие продукты крекинга представляли собой смесь продуктов окисления (бензофенон и ксантен) и гидрирования (дигидрофенантрен), что свидетельствует о возможности одновременного протекания обоих процессов в условиях сверхкритической воды. Отсутствие производных нафталина

или бензола указывает на то, что эти реакции происходили через центральное кольцо фенантрена. Анализ отработанных катализаторов показал, что они нестабильны в сверхкритической воде. Результаты, представленные в данной работе, свидетельствуют о необходимости дальнейших исследований для разработки стабильных материалов, работающих в этих сложных условиях.

1.4 Современное состояние исследований превращений различного сырья в суб- и сверхкритической воде

Обзор литературы показал, что по состоянию на 2021 год количество статей, посвященных исследованию конверсии различного рода сырья в водных условиях, с каждым годом возрастает и привлекает все больше внимание (рис. 12).

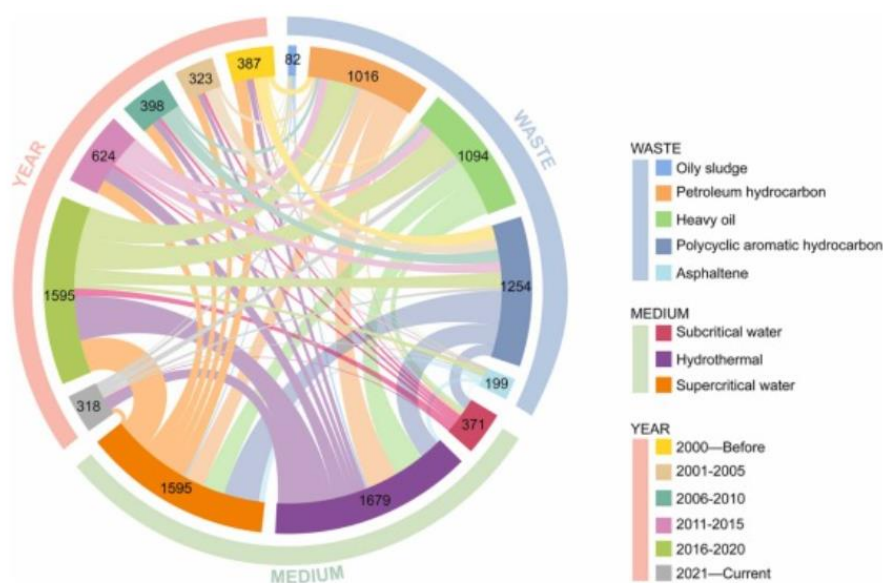


Рисунок 12 – Хордовая диаграмма типа нефтяного сырья, реакционных сред и года публикаций. Данные получены из Web of Science по состоянию на 28 декабря 2021 г. [118]

Исследования сверхкритической воды привлекают внимание не только с точки зрения фундаментальных исследований, но и в связи с возможностью практических применений. Субкритическая вода, как реакционная среда, была наименее часто упоминаемой, поскольку большинство нефтяных углеводородов стабильны при температурах ниже 300°C. Например, бензотиофен и дибензотиофен термически стабильны при $T < 330^\circ\text{C}$. Поэтому для химических реакций, происходящих с нефтяными углеводородами, обычно требуется вода, близкая к сверхкритической. В зависимости от типа нефтяного сырья асфальтены были наименее часто упоминаемыми. В литературных источниках мало информации о направленности их превращения в СКВ. В таблице 3 представлены данные ряда исследователей о превращении асфальтенов в лабораторных

процессах при различных условиях. Анализ литературных данных показал, что подавляющее большинство исследований выполнено в реакторах закрытого типа, в качестве сырья практически не использовались асфальтены, выделенные из тяжелого нефтяного остатка, не было представлено данных, где в качестве водорастворимого предшественника катализатора применялся ацетилацетонат железа (III), также мало изучен углеводородный состав масел продуктов крекинга асфальтенов, выделенных из ТНО.

В ряде работ были рассмотрены различные области применения сверхкритической воды, включая ее использование для очистки пластовых вод, безвредной обработки и преобразования ресурсов пластиковых отходов, переработки различных отходов, экстракция и фракционирование жидкостей, разделение молекул, синтез наночастиц и микрочастиц, гидролизная конверсия биомассы, производство биодизеля, производство электроэнергии, добыча нефти и т.д. [119-123].

В работах [124-128] исследуются реакции окисления в сверхкритической воде преимущественно с целью утилизации токсичных органических отходов. Суб- и сверхкритическая вода применяется также и для улучшения качества бурых углей. Несмотря на большие запасы и достаточно широкое распространение бурых углей, их вовлечение в топливную энергетику незначительно. Это связано с их низкой теплотворной способностью (20–25 МДж/кг) из-за высокого содержания влаги и кислорода. Кроме того, благодаря достаточно высокому атомному отношению $H/C = 0,8-1,1$, бурые угли могут быть использованы в производстве жидкого и газового топлива. Это обусловлено тем, что продукты конверсии обогащаются водородом за счет уменьшения атомного отношения H/C в твердом остатке конверсии [129,130].

В работе [100] исследователями были проведены эксперименты по облагораживанию остатков с использованием СКВ, обнаружено, что вязкость остатка снизилась примерно на 99,5%, а его средняя молекулярная масса снизилась почти на треть. Концентрации гетероатомов, включая серу, азот, никель и ванадий, снизились на 32%, 15%, 83% и 85% соответственно. Результаты показывают, что облагораживание в среде СКВ может значительно снизить вязкость остатков и эффективно удаляет гетероатомы. Кроме того, было показано, что вода в субкритическом и сверхкритическом состоянии повышает выход жидких продуктов, увеличивает атомное соотношение H/C и способствует подавлению образования кокса.

Таблица 3 – Превращения асфальтенов в различных условиях

Сырье	Тип реактора	Условия крекинга	Основные результаты	Ссылка
Асфальтены	Автоклав (277 мл, с магнитной мешалкой)	Температура: 380°C; Давление: 22,6 МПа; Продолжительность: 180 мин.	Показано, что асфальтены, выделенные из нефти, в условиях СКВ легко подвергаются гидротермальной деструкции с образованием жидких (до 30%), газообразных (~4,3%) и твердых продуктов (64,9%). Полученные в статье данные позволили сделать вывод, что наиболее вероятными основными процессами, протекающими в СКВ, являются dealкилирование заместителей в ароматических фрагментах молекул и ароматизация. Это приводит к образованию газообразных продуктов и гексанрастворимой фракции, состоящей из более легких алифатических и ароматических соединений, а также твердого продукта.	[131]
	Автоклав (12 мл)	Температура: 450°C; Давление: 29-30,8 МПа, Продолжительность: 20 – 80 мин.	Образование кокса в СКВ снижается на 24,4% мас. Использование СКВ увеличивает выход легких фракций в составе получаемых мальтенов на 7,6% мас. (80 мин). Установлено, что кобальтсодержащий катализатор способствует образованию дополнительных количеств компонентов с меньшей молекулярной массой (мальтены и газ).	[132]
	Автоклав (110 мл)	Температура: 420-440°C; Давление: 26±1 МПа; Продолжительность: 20 мин.	Конверсия асфальтенов каменноугольной смолы в среде СКВ значительно выше, чем в N ₂ . Содержание мальтенов увеличивается на 23,8% мас.	[133]
	Трубчатый реактор	Температура: 400°C; Давление: 30 МПа; Продолжительность: 60 мин.	Было показано, что в асфальтенах, выделенных из продуктов СКВ-конверсии, толщина упаковки L _c и число ароматических слоев M уменьшается по сравнению с асфальтенами исходного асфальтита, почти в 3 раза увеличивается степень их ароматичности f _{ар} и средний диаметр ароматических слоев L _a , возрастает доля атомов углерода, сосредоточенных в пачках фа.	[134]
	Автоклав (использовалась запаянная золотая трубка)	Температура: 400-450°C; Давление: 30±1 МПа; Продолжительность: 0 – 120 мин.	Самая высокая конверсия асфальтенов получена в СКВ+NaOH при 400°C в течение 120 мин из-за влияния NaOH (по сравнению с другими экспериментами, проведенными в системе СКВ + NaOH, и экспериментами, проведенными в среде СКВ). При повышении температуры с 400 до 450°C конверсия асфальтенов увеличилась с 83,04% до 98,07% (120 мин, система СКВ+NaOH).	[135]
	Автоклав (использовалась запаянная золотая трубка)	Температура: 400-450°C; Давление: 30 МПа; Продолжительность: 0 – 120 мин.	Конверсия асфальтенов, выход газа и выход кокса увеличились с 72,27%, 8,50%, 33,19% до 91,99%, 32,05%, 54,11% соответственно (120 мин, температура реакции увеличивается с 673 до 723К). Были предложены три возможные модели путей реакции. Превращение асфальтенов в СКВ подчиняется кинетике первого порядка.	[136]

Катализаторы. Эффективность процесса переработки нефтяного сырья в СКВ можно повысить, используя разные добавки, в частности, каталитические, которые можно условно классифицировать как гомогенные и гетерогенные. Среди гетерогенных добавок выделяются водорастворимые и углеводородорастворимые формы. Преимущество гомогенных систем заключается в их способности к равномерному распределению в сырье, что позволяет сократить общее количество катализатора, необходимого для процесса. В работах [104, 137, 138] исследователи попытались объединить СКВ с катализатором для повышения эффективности процессов облагораживания. В дополнение к донору водорода, введение соответствующих катализаторов может дополнительно способствовать крекингу сырья, облегчая превращение в более легкие фракции. В таблице 4 приведены примененные катализаторы с различными видами сырья.

Таблица 4 – Катализаторы, используемые при переработке тяжелых нефтей и остатков в среде СКВ [139]

Процесс	Примененный катализатор
Крекинг нефтяных остатков и битумов	α -Fe ₂ O ₃ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ , CeO ₂ , Fe(SO ₄)-Ru(Cl) ₃ , NaOH, Zn и Al стружка.
Десульфурация, денитрогенизация, гидрирование тяжелых нефтей и модельных соединений	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , CoMo/ γ Al ₂ O ₃ , стружка Zn и Al, MoS ₂ -ZnO-MoO ₃

Используемые в СКВ катализаторы можно разделить на два типа: катализаторы окислительного крекинга на основе оксидов железа и церия, а также катализаторы гидрирования, содержащие такие металлы, как Mo, Ni, Co, Fe. Они могут применяться как в дисперсном виде, так и в виде нанесенных гетерогенных катализаторов. Катализаторы окислительного крекинга для облагораживания ТНС в СКВ интересны тем, что их применение позволяет вовлекать воду как химический агент, за счет ее участия в каталитическом цикле взаимодействия углеводородов с катализатором, при котором катализатор частично восстанавливается углеводородами сырья с потерей решеточного кислорода, а затем окисляется водой с образованием водорода *in situ*. Оксид углерода (CO), образующийся в результате окисления углеводородов решеточным кислородом катализатора, далее может взаимодействовать с водой по реакции водяного газа, также приводя к образованию водорода *in situ*. Основное требование к таким катализаторам, помимо устойчивости в средах СКВ и ТНС, это возможность изменения степени окисления металлом при восстановлении углеводородами и последующем окислении водой. На сегодняшний день известно, что этим требованиям соответствуют оксиды железа и церия: железо меняет степень окисления между Fe²⁺ и Fe³⁺, а церий – между Ce³⁺ и Ce⁴⁺ [6].

В работе [140] авторы провели исследование процесса облагораживания нефти в среде СКВ. Эксперимент проводили при 400°C в течение 1 ч с использованием катализатора Pt/ γ -Al₂O₃. Показано, что выход и свойства облагороженной нефти не зависят от концентрации катализатора, но зависят от плотности воды. Увеличение концентрации катализатора или уменьшение плотности воды снижает выход нефти, но при этом позволяет улучшить ее качество.

Федяева О.Н. и др. в работах [141,142] изучали конверсию тяжелой нефти с использованием сверхкритической водно-кислородной среды и активированного угля в качестве катализатора. Условия эксперимента: температура составляла 450°C, давление – 30 МПа. Общий выход газообразных и жидких продуктов при конверсии ТН составил 24,0 и 59,5% мас., соответственно. Содержание асфальтенов, смол, ванадия (V) и никеля (Ni) в жидких продуктах было значительно снижено по сравнению с сырой нефтью.

В работе Антипенко В.Р. [143] изучали состав азотсодержащих соединений, выделенных кислотной экстракцией из деасфальтенизаторов высокосернистого природного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде при 400°C и 40 МПа в присутствии добавки гидроксида калия. Было установлено, что в жидких продуктах СКВ конверсии содержание бензохинолинов и бензоакридинов по отношению к хинолинам возрастает в 1,5 раза, а тиофенохинолинов – в 1,2 раза. Кроме того, в продуктах конверсии среди большинства типов азотистых оснований наблюдается увеличение доли незамещенных соединений и/или соединений, содержащих меньшее суммарное число атомов углерода в заместителях ароматических циклов.

В работе [94] исследователи провели крекинг вакуумных остатков с использованием катализаторов и без них. Для начала в реакторе периодического действия были синтезированы различные наночастицы (CeO₂, Co₃O₄ и MnO₂); затем были изучены способности вышеупомянутых нанокатализаторов превращать вакуумный остаток в более легкие фракции, а также проверялась стабильность катализаторов в жестких условиях сверхкритической воды. В результате было установлено, что эффективность нанокатализаторов в крекинге снижается в порядке CeO₂ > Co₃O₄ > MnO₂. Для исследования стабильности использовали рентгенодифракционный анализ. Результаты показали, что только CeO₂ был стабилен, тогда как другие катализаторы восстанавливались до более низких степеней окисления в ходе реакции.

В работе [144] авторы проводили термические превращения вакуумного остатка в СКВ, но с использованием нанокатализаторов на основе оксидов металлов, а именно NiO, CuO, ZnO, Co₂O₃ и Cr₂O₃. Эксперименты проводились при температуре 450°C. Среди всех катализаторов NiO показал наилучшие. Каталитическая эффективность нанокатализаторов

в целом располагалась в следующем порядке: $\text{NiO} > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{ZnO} > \text{CuO}$. Показано, что NiO может сохранять свои надлежащие характеристики в условиях крекинга в сверхкритической воде.

Авторами [145] изучается синергетический эффект между сверхкритической водой и наночастицами оксида железа при облагораживании вакуумного остатка тяжелой нефти с использованием муравьиной кислоты. Эксперименты проводили в реакторе периодического действия с объемом 10 мл. Показано, что более высокая степень окисления железа может привести к более высокому выходу жидких продуктов с меньшим образованием кокса. Гематит (Fe^{3+}) более эффективен для окислительного удаления гетероатомов.

1.5 Постановка задач исследования

На основании литературных данных видно, что на протяжении последнего столетия нефть как сырье является самым распространенным источником энергии. А так как спрос на энергию будет только увеличиваться согласно данным *international energy outlook 2023*, то можно предположить, что ближайшие 50 лет ископаемые топлива останутся основным источником энергии. Из этого следует, роль нефти и смежных продуктов (тяжелых нефтей и нефтяных остатков) будет одной из ведущих в энергетике. Из-за растущего спроса на энергию снижаются запасы легких и средних нефтей, что приводит к тому, что в последнее время наблюдается тенденция увеличения доли нефтяных остатков в балансе продуктов перегонки нефти. Переработка нефтяных остатков основными промышленными процессами сопряжена рядом проблем, связанных с высоким содержанием высокомолекулярных компонентов. Высокая концентрация гетероатомов, а именно S, O и N, в составе смол и асфальтенов, а также металлов (Ni, V и Fe) значительно осложняет осуществление процессов переработки нефтяного сырья и негативно влияет на качество и эксплуатационные показатели товарных нефтепродуктов. Ввиду проблем традиционных методов облагораживания возникает острая необходимость в разработке новых способов переработки. Одним из таких методов, может быть термическое преобразование сырья в среде сверхкритической воды. Использование СКВ не является новым методом, однако в литературе мало сведений о процессах, лежащих в основе конверсии отдельных тяжелых углеводородных компонентов в ее присутствии. До конца остается невыясненным вклад различных реакций в процесс преобразования высокомолекулярных компонентов и поэтому затруднено полноценное понимание механизмов превращений в СКВ. Недостаток данных затрудняет прогнозирование состава продуктов и оптимизацию существующих

технологий. А для эффективного практического применения воды в сверхкритическом состоянии необходимо глубокое понимание всех особенностей физико-химических взаимодействий воды и перерабатываемого сырья. На данный момент исследования в этой области находятся на стадии накопления экспериментальных данных.

Использование СКВ совместно с катализаторами рассматривается как один из эффективных и многообещающих методов конверсии высокомолекулярных соединений нефти. Согласно литературным данным, наиболее доступными и экологически безопасными прекурсорами катализаторов являются соединения железа. Будучи четвертым по распространенности элементом в земной коре, железо обладает различными окислительно-восстановительными свойствами. Известно, что оксид железа проявляет превосходные каталитические свойства в широком спектре процессов, особенно в наноразмерном состоянии, что связано с более высокой активностью и удельной поверхностью по сравнению с объемным материалом. В данной работе в качестве прекурсора катализатора был выбран ацетилацетонат железа (III). Из прекурсора (ацетилацетонат железа (III)) образуются оксиды $Fe^{+2/+3}$, которые имеют средний размер частиц менее 5 μm . Большое количество публикаций посвящено использованию нано- Fe_2O_3 в качестве катализатора при превращении синтез-газа в углеводороды (синтез Фишера–Тропша). Также есть данные о перспективах применения этого катализатора в процессах десульфуризации нефти и нефтяных фракций.

Таким образом, необходимым условием для разработки инновационных технических решений в области глубокой переработки нетрадиционного углеводородного сырья является накопление информации о составе и строении высокомолекулярных гетероатомных компонентов тяжелых нефтяных систем и продуктов их конверсии. В связи с этим, целью диссертационной работы является выявление закономерностей превращения смол и асфальтенов нефтяного остатка в процессе термической обработки в среде сверхкритической воды в присутствии трис-ацетилацетоната железа (III) и без него.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- Установить закономерности термических превращений ТНО, смол и асфальтенов, выделенных из ТНО, в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.
- Исследовать влияние СКВ и ацетилацетоната железа на изменения структурных характеристик смол и асфальтенов в процессе крекинга ТНО.
- Установить кинетические закономерности превращения ТНО, а также смол и асфальтенов в различных условиях термообработки.

- Провести сравнительный анализ структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, выделенных из ТНО и из продуктов крекинга в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.
- Провести анализ углеводородного состава масел жидких продуктов крекинга смол и асфальтенов в СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Характеристики объектов исследования

2.1.1 Характеристики тяжелых нефтяных остатков

В работе в качестве объектов исследования были использованы: остатки нефтей Усинского месторождения (республика Коми), Барсуковского (Ямало-Ненецкий автономный округ) и месторождения Зуунбаян (Монголия). Выбор остатков обусловлен тем, что они получены из нефтей, относящихся к разному химическому типу, а также существенно отличаются по составу и физико-химическим характеристикам. Нефти, из которых получены остатки, относятся к тяжелым, высоковязким и характеризуются низким содержанием фракций, выкипающих до 350°C. По углеводородному составу бензиновых фракций нефть месторождения Зуунбаян относится к метановому типу, нефть Усинского месторождения – метано-нафтеновому, нефть Барсуковского месторождения – нафтеновому [146]. По содержанию серы усинская нефть является высокосернистой, барсуковская и зуунбаян – малосернистые. Остатки получали при фракционировании на установке АРН-2 по ГОСТ 11011-85. Температура начала кипения у всех остатков 350°C. Состав и физико-химические свойства изучаемых остатков представлены в таблице 5.

Согласно данным таблицы 5 остаток усинской нефти является высокосернистым (содержание серы – 2,41% мас.) и содержит значительное количество смолисто-асфальтовых веществ (45,5% мас). Остаток нефти зуунбаян является малосернистым (содержание серы составляет 0,10% мас), но при этом с высоким содержанием смол – 25,5% мас. и низким содержанием асфальтенов – 0,4% мас. Барсуковский остаток является сернистым (0,81% мас.), содержание высокомолекулярных компонентов суммарно составляет 15,7 % мас.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики нефтей и полученных из них остатков

Показатели	усинская нефть		нефть зуунбаян		барсуковская нефть	
	исходная нефть	остаток	исходная нефть	остаток	исходная нефть	остаток
Кинематическая вязкость при 50°C, мм ² /с:	827,0	не течет	31,4	не течет	8,95	не течет
Содержание, % мас.:						
асфальтенов	8,1	8,5	0,2	0,4	0,40	1,9
смол	18,0	37,0	14,7	25,5	7,1	13,8
масел	73,9	54,5	85,1	74,1	92,5	84,3

Продолжение таблицы 5

Фракционный состав:						
Начало кипения, °С	140	350	90	350	73	350
выкипает, % об.: до 150 °С	1,0	–	6,0	–	12,0	–
до 250 °С	10,0	–	17,0	–	30,0	–
до 350 °С	33,0	–	38,0	–	51,5	–
Температура застывания, °С	-14,0	82,0	29,0	63,0	-49	–
Элементный состав, % мас.:						
сера	1,98	2,41	0,06	0,10	0,53	0,81
азот	0,63	0,71	0,47	0,72	0,57	0,67
углерод	84,94	85,42	86,32	86,91	86,51	88,84
водород	11,98	10,28	12,25	11,12	12,06	11,16
кислород	0,47	1,18	0,90	1,15	0,33	0,35
Молекулярная масса, а.е.м.	365	620	397	550	322	372

2.1.2 Характеристики смол и асфальтенов, выделенных из остатка усинской нефти

Осаждение асфальтенов из остатка нефти проводили по стандартной методике путем его разбавления *n*-гексаном в объемном соотношении 1:40. Для осаждения асфальтенов, полученную смесь выдерживали сутки в темном месте, затем выпавший осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». После фильтрации из осаждённых асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном. После удаления мальтенов полученные асфальтены сушили при 70°С в вакуумном шкафу в течение 6 часов. Для повышения достоверности результатов и уменьшения случайной погрешности, асфальтены, полученные из одного и того же остатка, были объединены и растворены в хлороформе с целью усреднения их состава.

Затем раствор деасфальтенезированного остатка пропускали сквозь слой активированного силикагеля, загружали полученную смесь силикагеля с мальтенами (масла/смолы) в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном и смолы – смесью спирт+бензол (1:1) при температурах кипения этих растворителей. Отгоняя из экстракта растворитель (спирт и бензол), устанавливали содержание в нефти силикагелевых смол.

В таблице 6 представлены данные структурно-группового анализа смол и асфальтенов, выделенных из остатка. Согласно данным, усредненная молекула смол усинского остатка имеет молекулярную массу 585 а.е.м., молекула состоит из одного или

двух блоков, с общим числом циклом – 11,4 из которых 2,9 приходятся на ароматические циклы, а 8,5 на насыщенные. Отношение Н/С составляет 1,20. На одну молекулу смол остатка приходится более 0,6 атомов кислорода и 2,7 атомов в алкильных цепочках ($C_{п}$).

Таблица 6 – Средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов, выделенных из усинского остатка

Параметры		Смолы	Асфальтены
Средняя молекулярная масса	а.е.м.	585	2280
Число атомов в средней молекуле	C	41,57	162,28
	H	49,91	189,77
	N	0,64	2,08
	S	0,51	2,44
	O	0,66	2,14
Н/С		1,20	1,17
Кольцевой состав:	K_o	11,4	40,2
	K_a	2,9	13,9
	K_H	8,5	26,3
Распределение атомов C, %	f_a	29,8	34,5
	f_H	63,9	60,0
	$f_{п}$	6,3	5,5
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:	C_a	12,4	56,1
	C_H	26,6	97,4
	$C_{п}$	2,7	8,9
	C_{α}	6,3	17,7
	C_{γ}	2,6	8,9
Среднее число блоков в молекуле	m_a	1,5	3,9
Параметры средних структурных блоков:	K_o^*	7,7	10,3
	K_a^*	1,9	3,3
	K_H^*	5,8	6,7
	C^*	28,3	41,8
	C_a^*	8,2	14,4
	C_H^*	17,2	25,1
	$C_{п}^*$	1,8	2,3
	C_{α}^*	4,3	4,6
	C_{γ}^*	1,7	2,3

Согласно данным структурно-группового анализа (табл. 7) усредненная молекула асфальтенов имеет молекулярную массу значительно выше, чем у смол. Асфальтены усинского остатка имеет молекулярную массу – 2280 а.е.м., а отношение Н/С 1,17. Среднее число структурных блоков в молекуле (m_a) составляет 3,9. Молекула содержит ~14 ароматических, 26 нафтеновых колец и 8,9 атомов в алкильных цепочках ($C_{п}$). Доля атомов углерода в ароматических фрагментах (f_a) составляет 34,5%.

2.1.3 Тяжелая вода

Вода с повышенным содержанием дейтерия (тяжелая вода, D₂O). В экспериментах для изотопной трассировки использовали тяжелую воду. Тяжелая вода – это изотопный аналог воды, содержащий вместо протия (распространенный изотоп водорода) дейтерий. Производитель НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ. Не радиоактивна, полностью растворяется в воде. Температура кипения 101°C, температура застывания +4°C, плотность 1105 кг/м³, pH=7,0. Содержание дейтерия-более 99,92% ат., тритий-менее минимально-значимой удельной активности, вещество стабильно (табл. 7).

Таблица 7 – Показатели используемой тяжелой воды

Наименования показателя	Значение показателя
Внешний вид препарата	Бесцветная прозрачная жидкость без запаха и механических примесей
Атомная доля основного компонента, %	99,92
Удельная электрическая проводимость, См/м	<5,0*10 ⁻⁴
Перманганатная окисляемость, KMnO ₄ , мг/кг	<10
Объемная активность трития, кБк/кг (мкКи/кг)	74 (2,0)

2.1.4 Ацетилацетонат железа (III)

В качестве прекурсора катализатора в данной работе использовался ацетилацетонат железа (III) Fe(acac)₃, который привлекает повышенное внимание исследователей как железосодержащий фуллерен, обладающий широкой областью применения. Fe(acac)₃ представляет собой октаэдрический комплекс с шестью эквивалентными связями Fe-O с длинами связей около 2,00 Å. Поскольку все орбитали металла равномерно заняты, ацетилацетонат железа не подвержен искажениям Яна-Теллера. Это ярко-красное кристаллическое вещество с молярной массой 356,237 г/моль, температура плавления 180°C. На основании полученных в лаборатории данных [147] была определена навеска прекурсора – 0,0160 г.

Для получения β-дикетонатов обычно применяют реакцию обмена металлами, в качестве исходных соединений чаще всего используют β-дикетонаты металлов первой группы [148]. В данной работе ацетилацетонат железа (III) получали по обменной реакции ацетилацетоната щелочного металла с сульфатом железа (III). К 70,75 г 50% мас. водному раствору ацетилацетоната натрия, охлажденному до температуры 5°C, медленно прибавили 38,58 г свежеприготовленного 50% мас. водного раствора сульфат железа (III) при перемешивании. Образующийся осадок отфильтровали на воронке Бюхнера через

бумажный фильтр, однократно промыли дистиллированной водой и гексаном. После сушки под вакуумом осадок ацетилацетоната железа (III), перекристаллизовали в этаноле и повторно высушили под вакуумом, выход составил 18,3 г.

Для изучения частиц оксидов железа, которые могут образоваться *in situ* в процессе крекинга, прекурсор трис - ацетилацетонат железа (III) в количестве 0,016 г растворили в 7,5 г воды, загрузили в реактор, затем провели нагрев до 450°C и выдержали 60 минут. В ходе крекинга в водной среде трис - ацетилацетонат железа (III) претерпевает превращения с образованием оксидов железа. Схему образования каталитических частиц можно представить следующим образом:



2.2 Методика проведения экспериментов и физико-химические методы исследования

2.2.1 Крекинг объектов исследования

Для расчета сверхкритических параметров мы использовали модификацию уравнения Редлиха-Квонга, которое является более точным по сравнению с уравнением состояния Ван-дер-Ваальса при сверхкритических температурах:

$$Z = \frac{PV}{RT} = \frac{V}{V-b} - \frac{\Omega_a}{\Omega_b} \frac{b}{V+b} F,$$

в котором Ω_a и Ω_b определяются по уравнениям:

$$\Omega_a = [(9) \left(2^{\frac{1}{3}} - 1 \right)]^{-1} = 0,4274802327 \dots$$

$$\Omega_b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} = 0,086640350 \dots$$

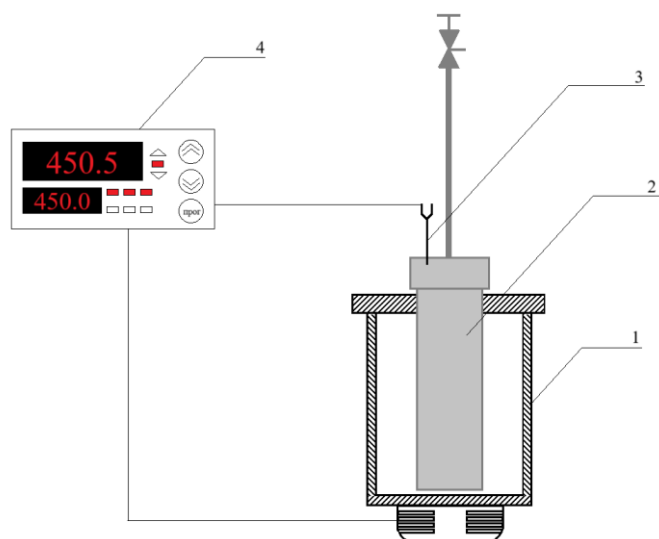
Коэффициент b находится по уравнению:

$$b = \frac{\Omega_b RT_c}{P_c},$$

а величина F :

$$F = T_r^{-1,5}$$

Эксперименты проводились в автоклаве из нержавеющей стали (ХН65МВУ) объемом 13 см³. Высокое содержание легирующих элементов в данном сплаве обеспечивает его устойчивость к коррозии в кипящих растворах. Схема лабораторной установки представлена на рисунке 13.



1-печь; 2-реактор-автоклав; 3-термопара; 4-блок управления

Рисунок 13 – Схема лабораторной установки для крекинга

Соотношение объект исследования: вода выбрали 3:75 (в автоклав загружали 0,3 г сырья и 7,5 г воды). Избыточное количество воды в соотношении от 1:2 до 1:30 (сырьё: вода) при автоклавном термоллизе использовалось и в других работах [149-151]. По данным статьи [152] была выбрана температура проведения крекинга – 450°C, т.к. при данных условиях происходит равномерное распределение воды и сырья (рис. 14).

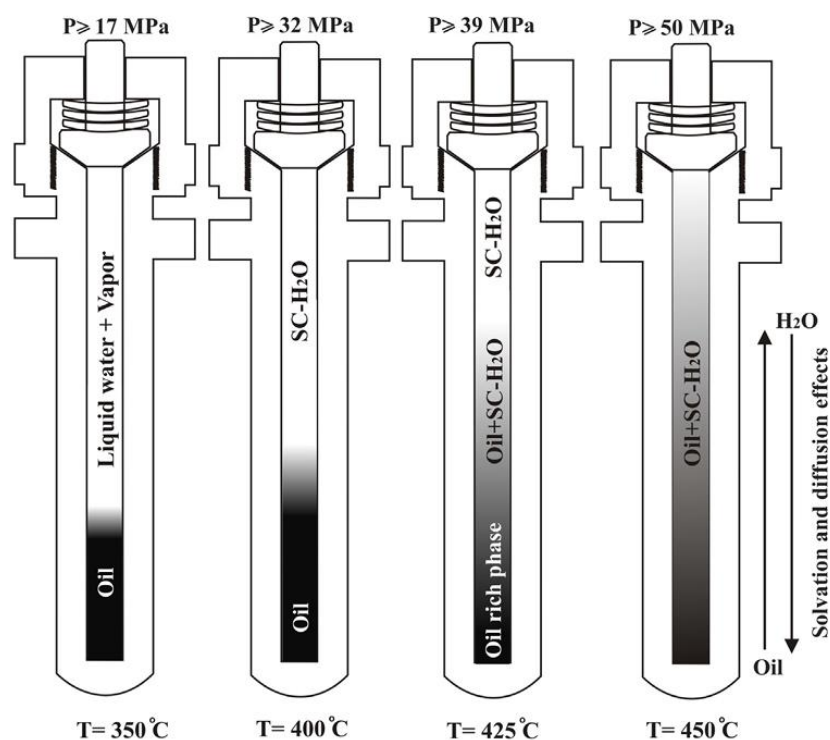


Рисунок 14 – Схематичное изображение распределения воды в объеме реактора при повышении температуры крекинга

Давление измеряли с помощью манометра (ТМЗ), в экспериментах с водой в сверхкритическом состоянии давление в автоклаве достигало 47 МПа. После загрузки сырья реактор закрыли и продули несколько раз азотом для создания инертной среды затем поместили в печь.

Отбор газообразных продуктов в пробоотборник производился путем вытеснения воды. На выходной конец крана реактора присоединили резиновую трубку. Заполненную бутылку пересыщенным водным раствором NaCl погружали в емкость в вертикальном положении, затем, не вынимая бутылки из воды, ее переворачивали горлышком ко дну емкости. Далее резиновую трубку вводили в бутылку, устанавливая небольшой поток газа и вытесняя воду из бутылки.

Жидкие и твердые продукты вымывались из реактора хлороформом. Схема разделения продуктов представлена на рисунке 15.

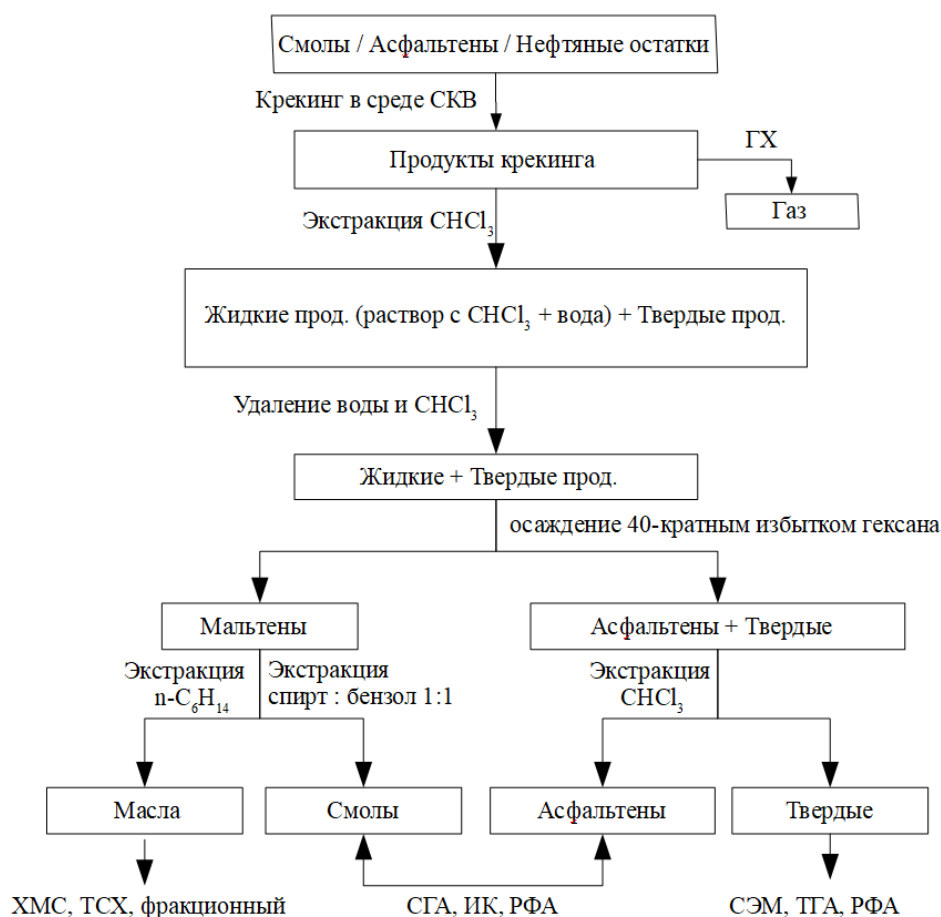


Рисунок 15 – Схема разделения продуктов крекинга

Для осаждения асфальтенов продукты крекинга разбавляли 40-кратным по массе количеством гексана. Смесь оставляли стоять в темном месте в течение 24 часов. Далее, в коническую воронку (V = 150 мл) помещали фильтр «синяя лента», раствор пробы в гексане фильтровали через бумажный фильтр. Затем осадок при помощи гексана промывали до тех

пор, пока растворитель не будет стекать совершенно прозрачным и после испарения на фильтровальной бумаге не останется масляного пятна. Полученный фильтрат, содержащий смолы и масла, называют мальтенами. После этого фильтр сворачивали, помещали в аппарат Сокслета для удаления соосажденных смол и масел. В колбу экстракционного аппарата наливали гексан и промывали фильтр до тех пор, пока растворитель не будет стекать бесцветным. Полученные мальтены объединяли с фильтратом, получившемся при фильтровании раствора через бумажный фильтр. Для извлечения асфальтенов с бумажного фильтра проводили их экстрагирование хлороформом. Для этого предыдущую колбу заменили новой колбой, заполненной хлороформом и, наблюдали пока растворитель не будет стекать в колбу бесцветным. Получившийся раствор асфальтенов отгоняли на роторном испарителе.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Твердые продукты крекинга анализировались на оборудовании Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН). Для изучения поверхности использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с полевой эмиссией (FEG SEM) Apreo 2 S, оснащенный внутриколонной системой детектирования Trinity и комбинированной линзой.

2.2.3 Хроматографический анализ газов

Индивидуальный состав газообразных продуктов, образующихся при крекинге объектов исследования (асфальтены, смолы, ТНО), определяли с помощью метода газовой хроматографии. Определение содержания неуглеводородных компонентов газа (водород, кислород, азот) и углеводородов (C₁-C₈) производилось по ГОСТ 31371.3–2008 [153] с использованием двух колонок и с использованием аппаратно-программного комплекса «Хроматэк – Кристалл 5000.2» (рис. 16). Колонку с молекулярным ситом NaX (13X), соединенную с детектором по теплопроводности (ДТП), используют для разделения и детектирования водорода, гелия, кислорода и азота, а колонку с Porapak R, которая подключена к последовательно соединенным ДТП и пламенно-ионизационным детектором (ПИД), используют для разделения и детектирования азота, диоксида углерода и углеводородов от C₁ до C₈. Эти анализы выполняют независимо, а их результаты объединяют.

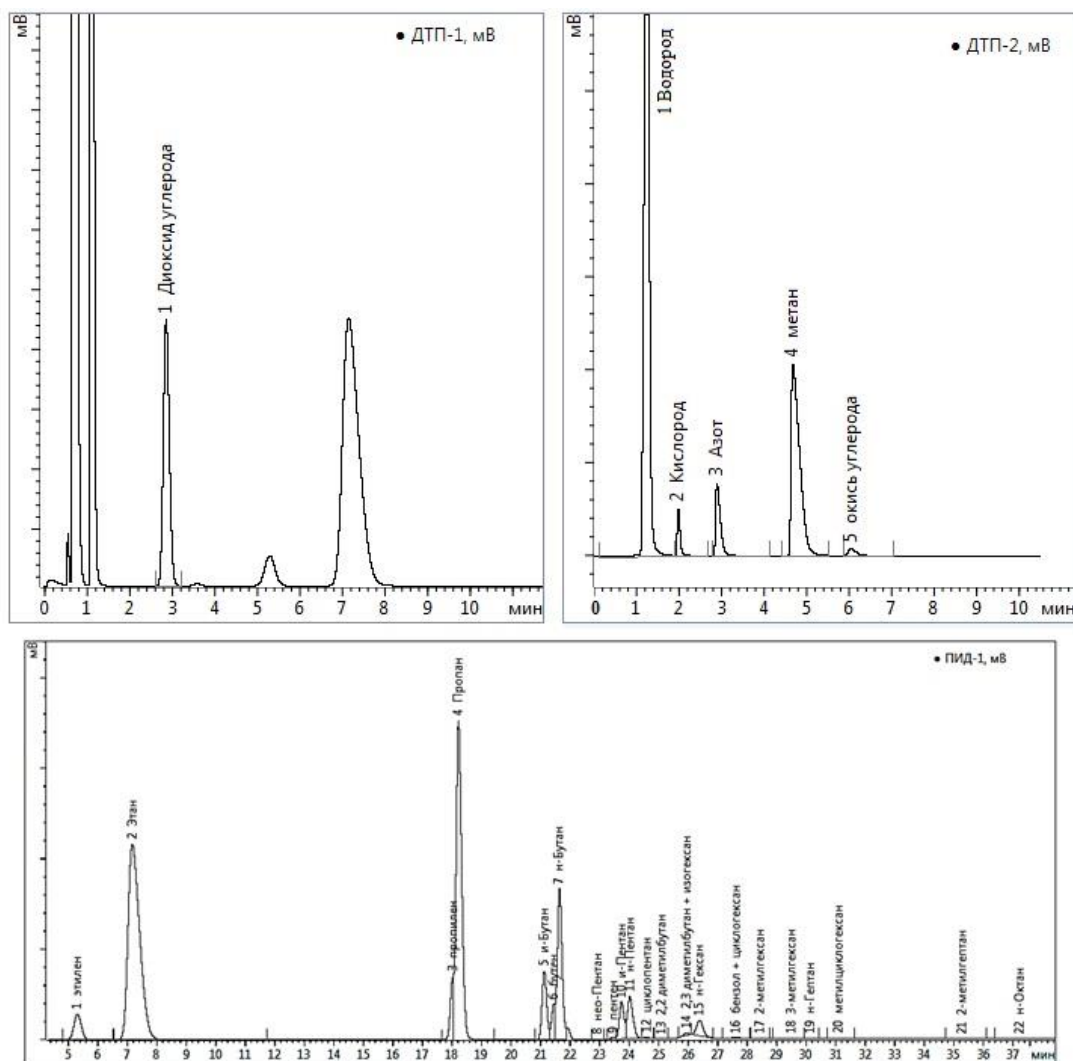


Рисунок 16 – Хроматограмма газов на колонках с NaX и NaуеSer R, хроматограф «Хроматэк – Кристалл 5000.2»

Количественный анализ компонентов углеводородного и неуглеводородного состава определяли методом внутренней нормализации на основе площадей пиков при полном элюировании всех компонентов анализируемого газа, и удовлетворял требованиям повторяемости. Для определения повторяемости получаемых результатов использовались нормативы, утвержденные в лаборатории Углеводородов и высокомолекулярных соединений нефти Института химии нефти СО РАН (табл. 8).

Таблица 8 – Нормативы на хроматографический анализ газов

Нормативный документ на метод	Диапазон определения	Сходимость	
		абсолютная	относительная
ГОСТ 31371.3-2008	$x < 0,1$	0,003	-
	$0,1 < x < 1$	-	3
	$1 < x < 50$	-	1
	$50 < x < 100$	-	0,1

Данный параметр определялся для выборки образцов, полученных при параллельных экспериментах. Результаты анализов отвечали требованиям повторяемости.

2.2.4 Определение молекулярной массы методом криоскопии

Молекулярные массы смол и асфальтенов определяли по методу криоскопии в нафталине с использованием разработанного в ИХН СО РАН прецизионного микрокалориметра «Крион». Метод основан на измерении депрессий температур кристаллизации растворов исследуемых веществ в нафталине путем регистрации изменения сопротивления датчика температуры при охлаждении чистого растворителя (нафталина).

Навеску нафталина, масса которой составляла 7,0 г на одно измерение, загружали в ячейку. Закрывали крышкой и после охлаждения ячейки до комнатной температуры в медном блоке, взвешивали на весах. По разности масс пустой и заполненной ячейки находили массу нафталина с точностью до 0,0001 г. После этого ячейку полностью собирали и герметизировали с помощью накидного фланца и гайки. Собранную ячейку помещали в печь и выдерживали ее до полного плавления нафталина (30 мин). Затем быстро переставляли ячейку в измерительный блок, закрывали крышкой блок, включали перемешивание и производили запись кривой кристаллизации. Кристаллизацию производили не менее 3-х раз. Затем ячейку охлаждали в медном блоке и помещали навеску вещества. Закрывтую крышкой ячейку снова взвешивали и по разности масс находили массу вещества. Кристаллизацию раствора проводили по аналогии кристаллизации чистого нафталина.

Расчет молекулярной массы проводили по формуле:

$$M = \frac{k \cdot g}{G \cdot \Delta n}$$

где, М – молекулярная масса исследуемого вещества; k – константа прибора, равная $1,06 \cdot 10^8$; g – навеска исследуемого вещества; G – навеска растворителя; Δn – расстояние на диаграмме между усредненными значениями линий кристаллизации чистого нафталина и раствора исследуемого вещества.

2.2.5 ПМР-спектроскопия

^1H -ЯМР спектры регистрировали на Фурье-спектрометре AVANCE III HD (400 МГц) фирмы Bruker (Германия), в дейтерохлороформе при температуре не ниже 60°C. Для устранения влияния концентрационной зависимости характеристик спектров ПМР

результаты интегрирования полос экстраполировали к бесконечному разведению растворов. На основе ПМР спектров исследуемых образцов определяли относительное содержание атомов водорода в различных структурных фрагментах. В итоге устанавливаются доли протонов, связанных с ароматическими циклами ($H_{ар}$), содержащихся в группах CH -, CH_2 -, CH_3 -, непосредственно связанных с ароматическими ядрами и гетерофункциями ($H_{г}$). Протоны групп CH - и CH_2 -, занимающих иные структурные положения в насыщенных фрагментах молекул обозначаются как H_{β} , CH_3 - – H_{γ} [154].

2.2.6 Элементный анализ

Элементный состав смол и асфальтенов определяли с использованием CHNS-анализатора Carlo Erba Strumentacione, (Италия), методом прямого сжигания при температуре 1200°C с последующим разделением газов и продуктов сгорания в трех адсорбционных колонках (газ-носитель – гелий) и идентификацией с помощью детектора по теплопроводности. Содержание кислорода определялось по разности между 100 % и содержанием элементов C, H, N, S.

2.2.7 Структурно-групповой анализ

Остатки и высокомолекулярные компоненты были подвергнуты структурно-групповому анализу с использованием методики, разработанной в Институте химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук. Этот метод анализа основан на комбинированном использовании данных об элементном составе, средних молекулярных массах и результатов ядерного магнитного резонанса (ПМР спектроскопии). Для представления данных СГА использованы такие же обозначения структурных параметров, какие применялись в прежних работах [41, 155], а именно:

- C_a , C_n , C_p – количества атомов углерода в ароматических, нафтеновых и парафиновых структурах молекул.
- f_a – доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах;
- m_a – среднее число структурных блоков в молекуле;
- K_o – общее число колец, K_a и K_n – количества ароматических и нафтеновых циклов в усредненной молекуле

Средние параметры структурных блоков помечены надстрочными звездочками, где C^* – общее число атомов С в структурном блоке, остальные обозначения аналогичны вышеуказанным (C_a^* , C_n^* , C_p^*).

2.2.8 Инфракрасная спектроскопия

Метод основан на измерении поглощения излучения определенной волны λ :

$$c = \nu \cdot \lambda$$

ИК – спектры снимались на ИК-Фурье – спектрометре NICOLET 5700 в области 400 – 4000 cm^{-1} . ИК-спектры асфальтенов и кокса получены в смеси с КВг в соотношении образец / КВг $\sim 2/300$ (мг/мг).

Значения нормированных оптических плотностей (Δ) рассчитывали относительно оптической плотности полосы поглощения 1460 cm^{-1} , которая соответствует поглощению валентных колебаний С–Н связей в алифатических цепочках, для определенных длин волн (ν), соответствующих каким-либо функциональным группам:

$$\Delta = D_\nu / D_{1460},$$

где D_ν – оптическая плотность, соответствующая длине волны ν .

2.2.9 Хромато-масс спектрометрия

Хромато-масс-спектральный анализ (ГХ/МС) масел, выделенных из продуктов крекинга, проводили на квадрупольной системе GCMS-QP5050A “Shimadzu” с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для разделения компонентов использовалась капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной нанесенного слоя 5% фенил- 95% диметилполисилоксана – 0,25 μm . Газ-носитель – гелий. Деление потока 1:12. Анализ проводили в режиме Scan (полное сканирование ионов в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.) работы детектора при программировании температуры, начиная с 80 до 290 $^\circ\text{C}$ со скоростью 2 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 минут. Ионизирующее напряжение – 70 eV, температуры инжектора и интерфейса 290 $^\circ\text{C}$. Масс-спектры сканировали в диапазоне масс до 500 а.е.м. Сбор и обработка данных производилась с помощью программы GCMS Solution. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST.

2.2.10 Групповой состав масел

Определение группового состава масел осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). Для хроматографии использовали пластины Sorbfil (ПТСХ-АФ-А-УФ ТУ 4215-002-43636866-2007) на алюминиевой основе с закрепленным слоем силикагеля СТХ-1А с размером зерна 5-17 мкм, толщиной слоя 90-120 мкм, который содержит люминофор с длиной волны 254 нм. Разделение масел контролировалось методом УФ-спектроскопии. Элюентом служила смесь гексан: хлороформ = 98:2% об. Вместе с образцом на стартовую линию хроматографической пластинки наносили стандартную смесь, состоящую из четырех компонентов: *n*-гексилбензола, 1,6-диметилнафталина, фенантрена, хризена (20:5:3:1 по весу) для идентификации: насыщенных углеводородов (УВ), моно-, би-, три- и полиароматических УВ (рис. 17).

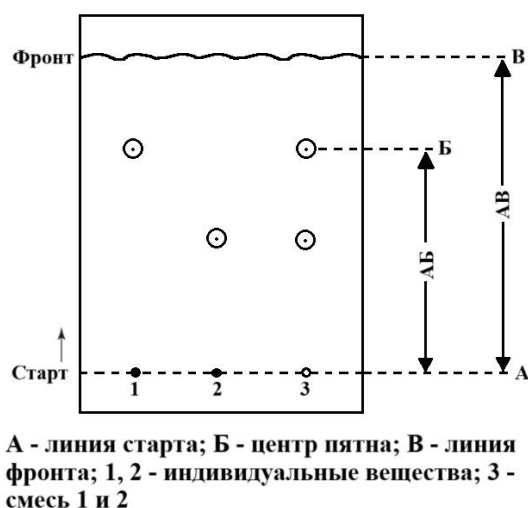


Рисунок 17 – Схема разделения смеси веществ на пластинке с тонким слоем сорбента

2.2.11 Рентгенофазовый анализ

Исследования асфальтенов и кокса были выполнены на дифрактометре Discover D8 («Bruker», Германия) в интервале углов 2θ 8-86 градусов, в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Идентификацию фаз осуществляли с использованием порошковой базы данных PDF-4+ Международного центра дифракционных данных (ICDD).

Обработка дифрактограмм проводилась с использованием программ Origin Pro 8 и DIFFRAC EVA v1.3 (Bruker-AXS). Расчёт параметров проводился по следующим формулам [46,156,157]:

Межслоевые расстояния в пачках d_m , Å:

$$d_m = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{002}}, \text{ где } \sin\theta_{002} \text{ – синус угла полосы } 002.$$

Расстояние между насыщенными фрагментами молекул, dr , Å:

$$dr = \frac{5\lambda}{8\sin\theta_\gamma}, \text{ где } \lambda - \text{длина волны рентгеновского излучения, } \text{Å}.$$

Средняя толщина пачек, Lc , Å:

$$Lc = \frac{0.92\lambda}{B_{1/2(002)}\cos\theta_{002}}, \text{ где } B_{1/2(002)} - \text{ширина на половине высоты полосы } 002,$$

Среднее количество слоев в пачке, M :

$$M = \frac{Lc}{dm} + 1$$

Средний диаметр уложенных в пачки плоских ароматических фрагментов молекул, La , Å:

$$La = \frac{1.84\lambda}{B_{1/2(100)}\cos\theta_{100}}, \text{ где } B_{1/2(100)} - \text{ширина на половине высоты полосы } 100,$$

Количество ароматических колец в слое, Na :

$$Na = \frac{La}{2.667}$$

2.2.12 Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ (ТГА) твёрдых продуктов проводили на дериватографе Q-1000 фирмы MOM (Венгрия). Регистрацию потери массы образцов проводили от 50 до 900°C при скорости нагрева 10 град/мин в среде аргона, исходная масса образца составляла 100 мг.

2.2.13 Определение фракционного состава продуктов крекинга

Фракционный состав продуктов крекинга нефтяного остатка и масел, полученных при термоллизе асфальтенов и смол, определяли методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Хромос ГХ-1000», оснащённым кварцевой капиллярной колонкой 30 м×0,22 мм, со стационарной фазой SE-54. В качестве газа-носителя использовали гелий. Прибор оборудован пламенно-ионизационным детектором (ПИД), линейное повышение температуры составляло от 45 до 290°C, скорость нагрева термостата колонки – 15 град/мин. Идентификацию углеводородов проводили по временам удерживания n-алканов: тетрадекан (C₁₄) и гексадекан (C₁₆). Разделение отрезков хроматограмм на бензиновую (н.к.–200°C) и дизельную (200 – 360°C) фракцию проводили по временам удерживания ундекана (C₁₁, температура кипения 196°C) и генэйкозана (C₂₁, температура кипения 356°C). По сумме площадей всех пиков до ундекана включительно определяли содержание бензиновой фракции, а по сумме пиков от C₁₁ до C₂₁ включительно – дизельной фракции.

Глава 3. Влияние сверхкритической воды и ацетилацетоната железа на термические превращения и изменения структуры компонентов нефтяных остатков

В данной главе представлены результаты определения влияния температуры и продолжительности термической обработки на превращение остатка усинской нефти. Выявлены основные закономерности изменения компонентного состава продуктов крекинга различных остатков нефти в среде СКВ и в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора (трис-ацетилацетоната железа (III)). Представлены результаты расчета структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов остатка усинской нефти.

3.1 Влияние условий крекинга нефтяного остатка на состав продуктов

Результаты определения термической стабильности компонентов остатка усинской нефти при температурах 400, 450 и 500°C с варьированием продолжительности от 30 до 120 мин представлены на рисунке 18.

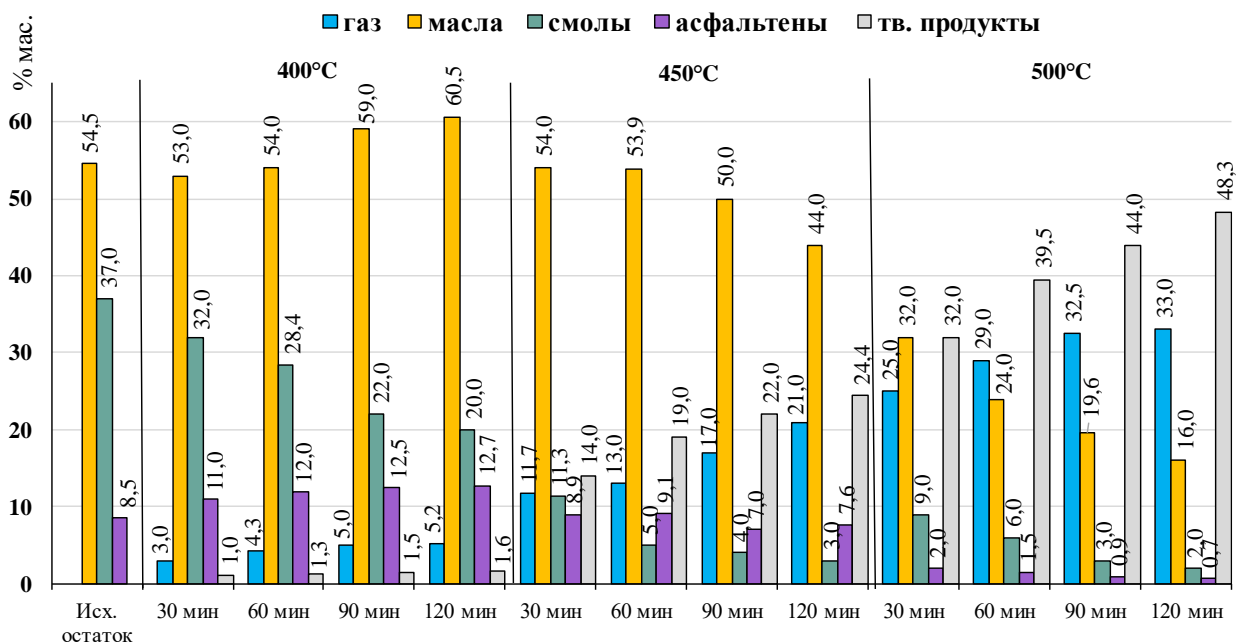


Рисунок 18 – Состав продуктов крекинга остатка усинской нефти

При термокрекинге остатка при температуре 400°C и варьировании продолжительности от 30 до 120 минут происходит деструкция смол с увеличением доли масел с 54,5 (для исходного остатка) до 60,5% мас. (при продолжительности крекинга 120 минут). При увеличении продолжительности крекинга начинают преобладать реакции

деструкции новообразованных смол с образованием масел и газа, конденсации асфальтенов в твердые продукты крекинга.

При увеличении температуры крекинга остатка до 450°C в сравнении с продуктами, полученными при 400°C существенно меняется состав, выход твердых и газообразных продуктов увеличивается, содержание асфальтенов существенно не меняется, а смол сокращается в 3-7 раз. При продолжительности крекинга более 60 мин заметно начинает снижаться доля масел, а содержание смол существенно не меняется. Данные изменения могут объяснять тем, что начинают преобладать процессы конденсации: масла → смолы → асфальтены → твердые продукты. Преобладание асфальтенов над смолами в продуктах крекинга влияет на стабильность получаемых жидких продуктов, их агрегативную устойчивость, т.к. образующиеся вторичные асфальтены, как правило, имеют меньше алкильных заместителей и функциональных групп в нафтеноароматическом ядре.

Повышение температуры крекинга до 500°C приводит к ухудшению состава продуктов: значительно увеличивается выход побочных продуктов. В этих условиях происходит значительное увеличение скорости конденсации асфальтенов в твердые продукты. Увеличение продолжительности более 90 минут не приводит к существенному изменению доли смол и асфальтенов, при этом содержание масел в продуктах снижается.

Установлено, что повышение температуры крекинга приводит к увеличению газообразования и интенсификации реакций конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты крекинга.

Анализ фракционного состава жидких продуктов показал, что при крекинге остатка при 400°C выход фракций н.к.-200°C и 200-360°C увеличивается с увеличением продолжительности. Количество фракции 200-360°C возрастает от 12,38 до 21,94 % мас. (табл. 9). В жидких продуктах крекинга остатка при 450°C содержание фракций н.к.-200°C и 200-360°C выше по сравнению с крекингом при 400°C.

Таблица 9 – Фракционный состав масел крекинга остатка усинской нефти

Фракции	400°C				450°C			
	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
н.к.-200°C	0,08	0,65	0,98	1,19	3,99	7,03	4,4	3,08
200-360°C	12,38	12,48	20,31	21,94	26,18	24,56	23,91	18,77
>360°C	40,54	40,87	37,37	37,37	23,73	22,41	22,53	22,15

Наибольшее содержание фракции н.к.-200°C в продуктах крекинга наблюдается при продолжительности крекинга 60 мин и температуре 450°C, при этом выход фракции 200-360°C также достаточно высок. Дальнейшее увеличение продолжительности и увеличение

температуры приводит к снижению содержания дистиллятных фракций, вследствие крекинга низкомолекулярных компонентов с образованием газообразных продуктов.

Таким образом, при анализе фракционного состава жидких продуктов крекинга, полученных при температурах 400 и 450°C, установлено, что наибольшее содержание светлых фракций достигается при температуре - 450°C и продолжительности 60 мин. Исходя из полученных данных по выходам побочных продуктов крекинга и содержанию светлых фракций данные условия были выбраны как оптимальные.

Ацетилацетонат железа (III)

В качестве прекурсора катализатора в данной работе использовался ацетилацетонат железа (III). На основании полученных в лаборатории данных [147] была определена навеска прекурсора – 0,0160 г. Методом термогравиметрического анализа установлено, что разложению ацетилацетоната железа начинается при температуре ~190°C с образованием оксидов железа (рис. 19).

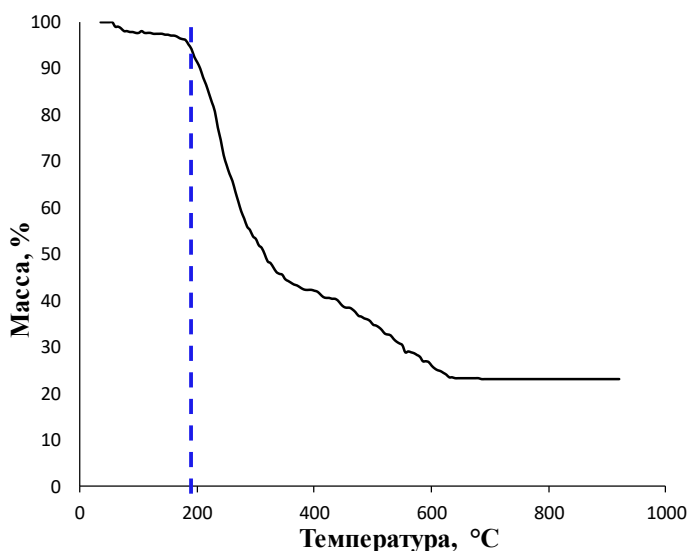


Рисунок 19 – Кривая термогравиметрического анализа ацетилацетоната железа (III)

Частицы оксидов железа, полученные из ацетилацетоната железа в условиях СКВ при температуре 450°C, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии для оценки морфологии и размеров частиц. Изображения SEM оксидов железа показаны на рисунке 20. Полученные частицы агломерированы, их размер менее 5 μm [158].

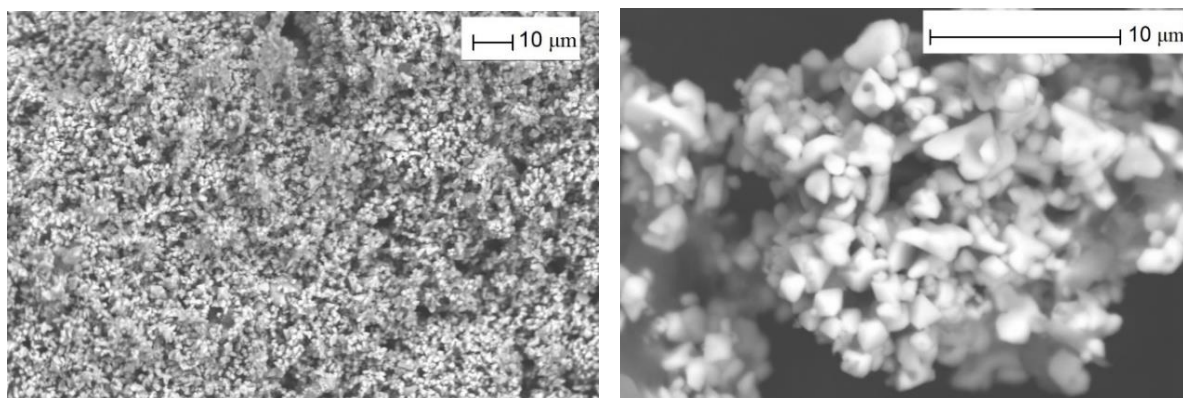


Рисунок 20 – SEM- изображения частиц оксидов железа

На рисунке 21 представлена рентгенограмма частиц оксидов железа. Были обнаружены рефлексы, которые могут относиться к магнетиту (Fe_3O_4), маггемиту ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). С помощью магнита было определено, что в составе частиц оксидов железа преобладают магнетит и маггемит. На рисунке 22 (b) показано, что основная масса частиц притягивается магнитом. Частицы, на которые магнит не оказал воздействия, скорее всего, преимущественно содержат гематит.

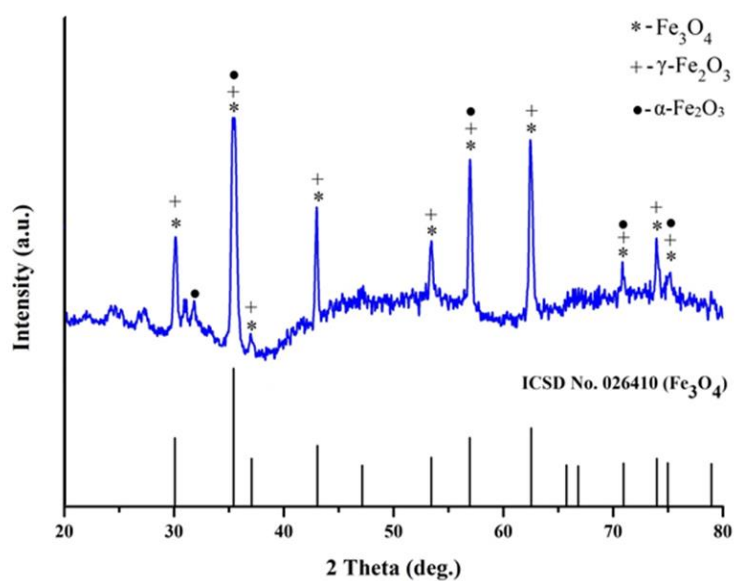


Рисунок 21 – Рентгенограмма частиц оксидов железа, полученных при крекинге ацетилацетоната железа

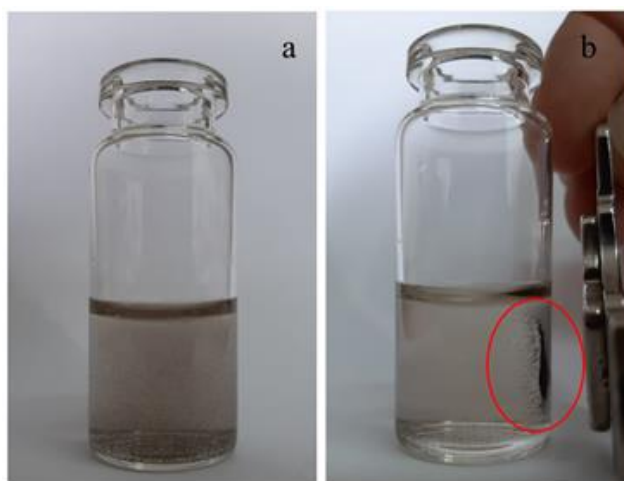


Рисунок 22 – Частицы оксидов железа, полученные из трис-ацетилацетоната железа (III) в среде СКВ при $T=450^{\circ}\text{C}$: *a*-равномерно распределенные частицы в объеме воды; *b* - распределение частиц при воздействии магнита.

3.2 Закономерности образования продуктов термической деструкции нефтяных остатков в среде сверхкритической воды в присутствии ацетилацетоната железа и без него

Составы продуктов крекинга остатков усинской, барсуковской и зуунбаянской нефтей анализировались по единой схеме. Продукты крекинга разделялись по агрегатному состоянию и сорбционной способности на газ, масла, смолы, асфальтены и твердые продукты. Выходы продуктов приводили к 100%. Состав продуктов крекинга остатка усинской нефти представлен на рисунке 23. Показано, что исходный остаток содержит в своем составе 37,0% смол и 8,5% мас. асфальтенов. Проведение термического крекинга (КЭ) приводит к значительному газо- и коксообразованию: выход газа составил 13,0%, а твердых продуктов – 19,0% мас. Показано, что при термокрекинге протекают последовательные реакции конденсации, что приводит к образованию компонентов с более высокой молекулярной массой по схеме: смолы → асфальтены → твердые продукты, а также реакции деструкции компонентов масел с образованием газообразных продуктов.

Проведение крекинга в среде сверхкритической воды способствует смене направленности протекающих реакций: замедление реакций конденсации высокомолекулярных компонентов по маршруту: смолы → асфальтены → твердые продукты, о чем свидетельствует снижение выхода твердых продуктов и содержания асфальтенов в составе жидких продуктов крекинга, а также приводит к деструкции смол с образованием низкомолекулярных компонентов, которые концентрируются в составе масел.

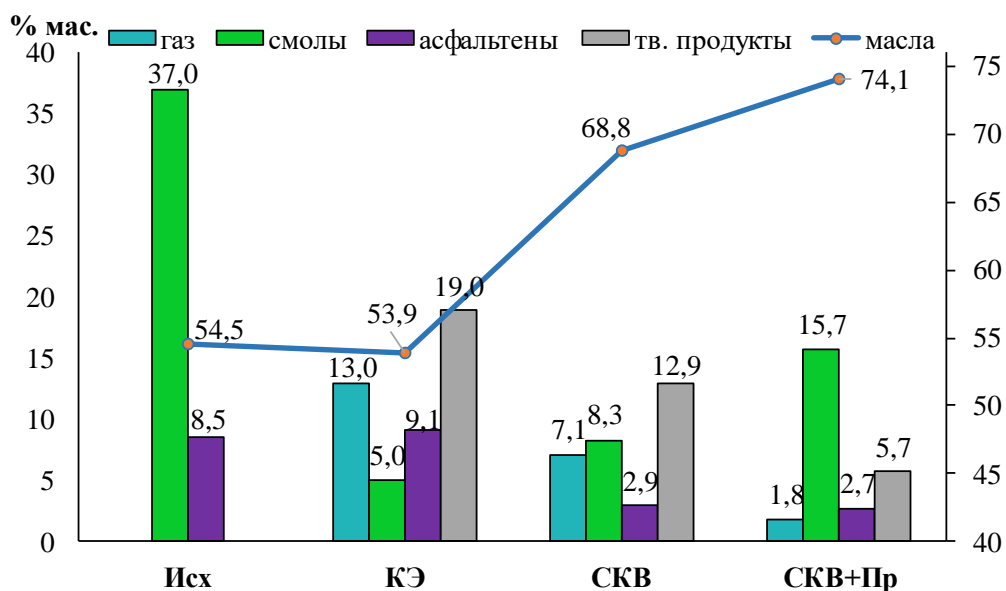


Рисунок 23 – Состав продуктов крекинга остатка усинской нефти (450°C, 60 мин):

КЭ – крекинг остатка без воды; СКВ – крекинг остатка в среде СКВ; СКВ+Пр – крекинг остатка в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора

Введение в систему прекурсора катализатора (ацетилацетоната железа) приводит к интенсификации реакций крекинга смол, что отражается на увеличении содержания масел в составе жидких продуктов (выход масел увеличился в 1,3 раза в сравнении с КЭ). Кроме того, введение прекурсора катализатора способствует большему замедлению реакций конденсации по сравнению с СКВ (выход твердых продуктов снизился в 2,3 раза).

Как видно из рисунка 24 при термическом крекинге (КЭ) остатка барсуковской нефти, также, как и в случае с остатком усинской нефти наблюдается преобладание реакций конденсации смолисто-асфальтеновых компонентов с образованием твердых коксоподобных продуктов, их выход составляет 15,0% мас. Интенсификация реакций крекинга приводит к снижению содержания масел с 84,3% до 70,0% мас. и значительному выходу газообразных продуктов (10,1% мас.). Крекинг в среде сверхкритической воды способствует смене направленности протекающих в процессе реакций: начинают преобладать реакции крекинга смол с образованием промежуточных продуктов (свободных органических радикалов), которые вступая в реакцию с радикалом водорода, приводят к образованию более легких компонентов масел, содержание которых в составе жидких продуктах увеличивается.

Крекинг в среде СКВ+Пр приводит к замедлению реакций конденсации смол и асфальтенов в твердые продукты крекинга (выход последних снизился в 4 раза относительно КЭ и в 2 раза по сравнению с крекингом в СКВ). Кроме того, наблюдается увеличение количества масел до 75% в составе жидких продуктах крекинга и снижение

выхода газообразных продуктов до 8,3% мас., что вероятно обусловлено их меньшей степенью деструкции.

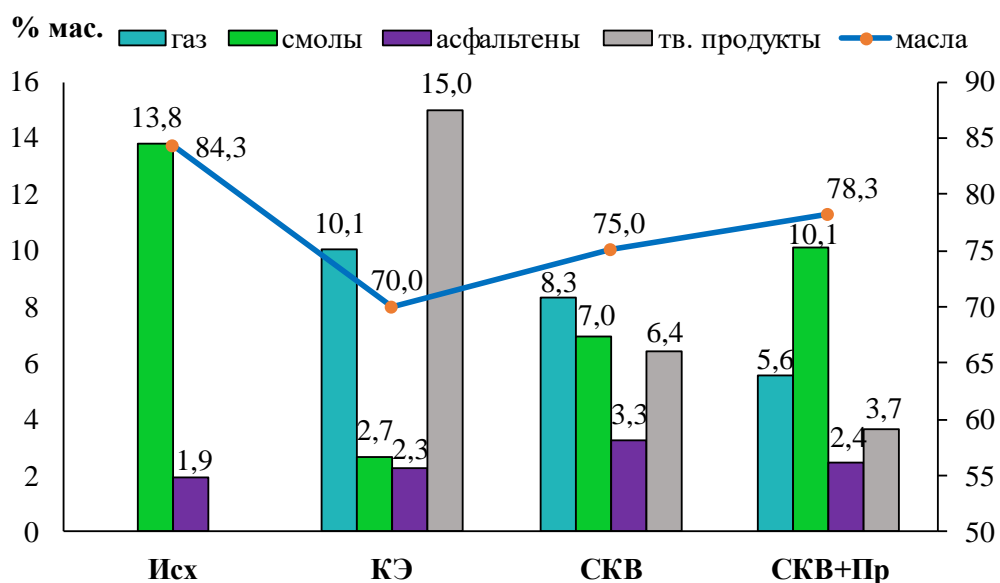


Рисунок 24 – Состав продуктов крекинга остатка барсуковской нефти (450°C, 60 мин): КЭ – крекинг остатка без воды; СКВ – крекинг остатка в среде СКВ; СКВ+Пр – крекинг остатка в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора

При анализе данных материального баланса и вещественного состава продуктов термического крекинга (КЭ) остатка нефти зуунбаян (рис. 25) было установлено, что, несмотря на низкое содержание асфальтенов в исходном остатке, выход твердых продуктов (13,7 % мас.) находится на уровне двух других остатков. Вероятно, это связано с высоким содержанием смол в остатке и их участием как в реакциях конденсации в асфальтены и твердые продукты, так и деструкции с образованием низкомолекулярных компонентов масел.

Крекинг остатка зуунбаян в среде сверхкритической воды приводит к преобладанию реакций деструкции смол с образованием радикалов, которые взаимодействуя с водородом, способствуют образованию низкомолекулярных компонентов масел, содержание которых в составе жидких продуктах увеличивается, а также их дальнейшим крекингом до газообразных компонентов. Кроме того, наблюдается замедление реакций конденсации смол, вследствие чего снижается выход твердых продуктов снижается в 2 раза в сравнении с термическим крекингом остатка.

Введение в систему прекурсора катализатора приводит к интенсификации реакций, как конденсации по маршруту смолы → асфальтены → твердые продукты, так и деструкции смолы → масла → газообразные продукты. Вероятно, это связано как с исходным составом нефтяного остатка нефти зуунбаян, так и с реакционной способностью его компонентов.

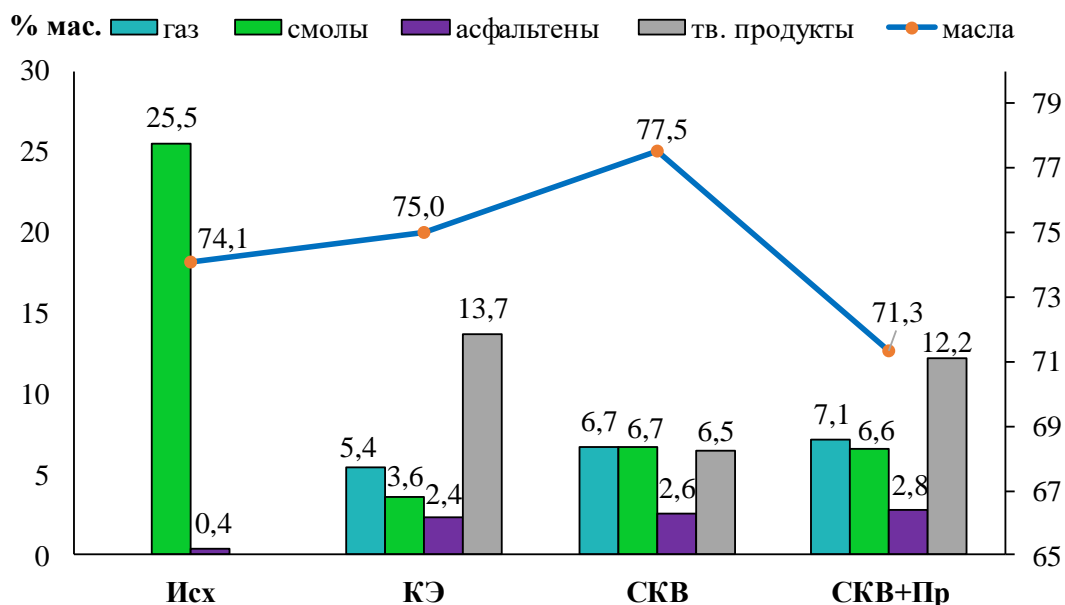


Рисунок 25 – Состав продуктов крекинга остатка нефти зуунбаян (450°C, 60 мин):
 КЭ – крекинг остатка без воды; СКВ – крекинг остатка в среде СКВ; СКВ+Пр – крекинг остатка в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора

Таким образом, при проведении крекинга остатков усинской и барсуковской нефтей в среде СКВ и СКВ+Пр наблюдаются схожие закономерности: увеличение выхода жидких продуктов, а также содержания масел в их составе, вероятно, за счет протекания реакций крекинга смол. Кроме того, для данных объектов схожим является замедление реакций конденсации по маршруту смолы-асфальтены-твердые продукты, и как следствие выходы последних снижаются. При термоллизе остатка нефти зуунбаян в среде СКВ+Пр наблюдаются обратные закономерности: преобладающими являются реакции конденсации. Вероятно, это связано с исходным низким содержанием асфальтенов.

Анализ фракционного состава масел показал, что при термическом крекинге нефтяных остатков образуются компоненты светлых фракций – бензиновой и дизельной (табл. 10). Вероятно, это обусловлено как деструкцией смол с образованием низкомолекулярных продуктов, так и крекингом высокомолекулярных компонентов, входящих в состав масел. Крекинг в среде СКВ и СКВ+Пр приводит к увеличению выхода фракций н.к.-200°C и 200-360°C. Следует отметить, что при крекинге остатков в среде СКВ+Пр наблюдается максимальный выход масел, из которых более 52 % отн. представлены компонентами целевых фракций, выкипающих до 360°C. Вероятно, присутствие водорода способствует протеканию реакций гидрирования радикалов, образующихся при деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов.

Таблица 10 – Фракционный состав масел продуктов крекинга нефтяных остатков в различных условиях

Фракции	остаток усинской нефти			остаток барсуковской нефти			остаток нефти зуунбаян		
	КЭ	СКВ	СКВ+Пр	КЭ	СКВ	СКВ+Пр	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
н.к.-200°C	7,0	10,1	18,9	6,7	11,6	21,4	4,3	13,3	10,4
200-360°C	24,6	31,4	29,6	25,3	24,9	28,0	24,8	33,5	37,4

Состав газообразных продуктов крекинга остатков в пересчете на общий выход представлен в таблице 11. Установлено, что при термической обработке (КЭ) остатка усинской нефти выход водорода достигает 0,02% мас., а суммарное количество углеводородных газов ΣC_2-C_5 составляет 8,67% мас. Наличие оксидов углерода (СО и СО₂) в продуктах КЭ связано с термическим разложением кислородсодержащих функциональных групп. Образование углеводородных газов обусловлено разрывом связей С–С в алканах и отрывом алифатических заместителей.

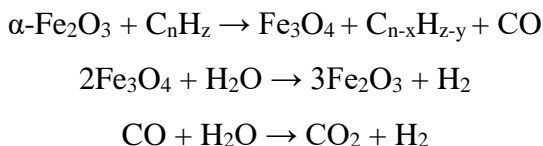
Таблица 11 – Состав газообразных продуктов крекинга остатков

Условия крекинга	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
Компонент	Содержание, % мас.		
Остаток усинской нефти			
H ₂	0,02	0,04	0,02
CH ₄	3,77	2,61	0,80
СО+СО ₂	0,53	0,32	0,16
C ₂ -C ₃	6,38	3,55	0,73
C ₄ -C ₅	2,29	0,57	0,08
Общий выход, % мас.	13,00	7,09	1,80
Остаток нефти зуунбаян			
H ₂	0,03	0,04	0,04
CH ₄	2,12	1,99	2,32
СО+СО ₂	0,04	0,28	0,40
C ₂ -C ₃	2,91	3,63	3,70
C ₄ -C ₅	0,33	0,73	0,67
Общий выход, % мас.	5,42	6,68	7,12
Остаток барсуковской нефти			
H ₂	0,04	0,04	0,03
CH ₄	3,03	2,27	1,77
СО+СО ₂	0,03	0,30	0,26
C ₂ -C ₃	5,31	4,62	3,02
C ₄ -C ₅	1,63	1,07	0,46
Общий выход, % мас.	10,05	8,30	5,55

В среде СКВ при крекинге остатка усинской нефти наблюдается снижение выхода ΣC_2-C_5 до 4,12% мас. и более высокий выход водорода и оксидов углерода по сравнению с контрольным экспериментом, что объясняется участием воды в реакциях с углеводородными компонентами и возможностью протекания реакции водяного газа [100]:

- 1) $RCH_3 \rightarrow R\cdot + CH_3\cdot$
- 2) $RH \rightarrow R\cdot + H\cdot$
- 3) $CH_3\cdot + H\cdot \rightarrow CH_4$
- 4) $H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$
- 5) $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO + 4H_2$
- 6) $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$

При добавлении в систему прекурсора катализатора наблюдается увеличение выхода водорода (при пересчете в относительные проценты КЭ= 0,15% отн., СКВ= 0,56% отн., СКВ+Пр= 1,11% отн.). Также наблюдается увеличение выхода оксидов углерода до 8,89% отн. (КЭ= 4,08% отн., СКВ= 4,51% отн.). Это объясняется окислительно-восстановительными процессами, которые схематично можно представить следующим образом [6]:



Кислород из решетки $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ способствует разрыву связи C-C и образует оксид углерода, который участвует в реакции конверсии водяного газа, в результате чего водород блокирует радикалы.

Схожие зависимости наблюдаются и при крекинге остатка барсуковской нефти: снижение общего выхода газообразных продуктов в ряду КЭ→СКВ→СКВ+Пр; увеличение относительного содержания водорода, а также оксидов углерода в их составе. При крекинге остатка нефти зуунбаян в присутствии прекурсора наблюдается увеличение газообразования по сравнению с контрольным экспериментом и крекингом в среде СКВ, что, вероятно, связано с интенсификацией реакций деструкции низкомолекулярных компонентов масел.

На основании данных компонентного состава продуктов крекинга остатков и согласно формализованному механизму (рис. 26), методом прямого поиска для решения обратной задачи с помощью программы, прописанной в Pascal ABC, были рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений их компонентов по методике, представленной в работе [159]. Известно [160], что при крекинге тяжелого углеводородного сырья протекают параллельно идущие, обратимые радикально-цепные реакции распада и конденсации его компонентов. В дополнение к опубликованным схемам превращения тяжелого нефтяного сырья, в которых основными направлениями являются превращения

высокомолекулярных компонентов (смолы, асфальтены), в данной схеме учитываются все возможные реакции, как исходных компонентов, так и продуктов их деструкции.

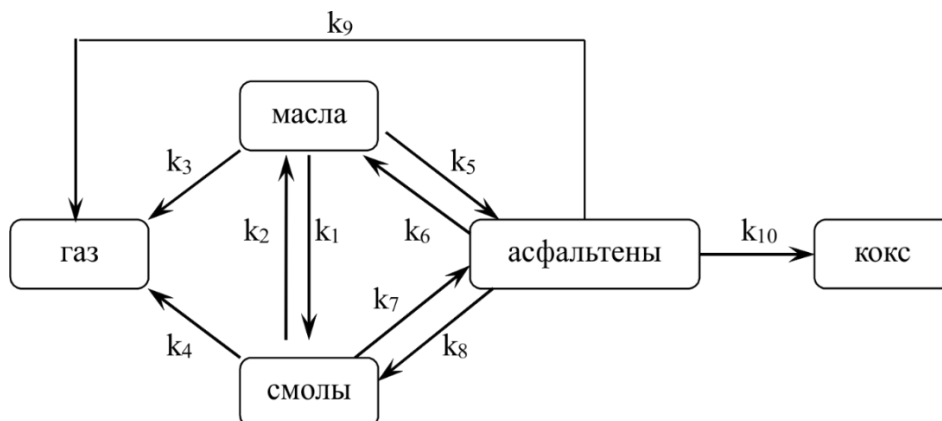


Рисунок 26 – Формализованный механизм термических превращений компонентов остатка

На основе предложенного формализованного механизма протекания термических превращения компонентов авторами [159] составлена следующая кинетическая модель:

$$\frac{dC_{газ}}{dt} = k_3 C_{масла} + k_4 C_{смола} + k_9 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{масла}}{dt} = -k_1 C_{масла} + k_2 C_{смола} - k_3 C_{масла} - k_5 C_{масла} + k_6 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{смола}}{dt} = k_1 C_{масла} - k_2 C_{смола} - k_4 C_{смола} - k_7 C_{смола} + k_8 C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{асфальтены}}{dt} = k_5 C_{масла} - k_6 C_{асфальтены} + k_7 C_{смола} - k_8 C_{асфальтены} - k_9 C_{асфальтены} - k_{10} C_{асфальтены}$$

$$\frac{dC_{кокс}}{dt} = k_{10} C_{асфальтены}$$

где k_i – константа скорости реакций, мин^{-1} ; C_i – концентрация i -компонента в момент времени t .

В приведенной схеме маршруты k_2, k_3, k_4, k_6, k_8 и k_9 являются реакциями деструкции масел, смол и асфальтенов с образованием соединений, которые накапливаются в низкомолекулярных продуктах, а маршруты k_1, k_5, k_7, k_{10} – реакции конденсации, которые в конечном итоге приводят к образованию кокса.

Согласно полученным данным (табл. 12) в процессе термического крекинга трех остатков относительно низкими константами скоростей реакций обладают следующие процессы: образование газообразных продуктов из масел и смол (k_3 и k_4), деструкции асфальтенов в смолы (k_8). В свою очередь наибольшие значения имеют константы реакций деструкции смол в масла (k_2), и конденсации смол в асфальтены (k_7) и далее в твердые продукты уплотнения (k_{10}). При этом, несмотря на низкое содержание асфальтенов в

остатке нефти зуунбаян, наблюдаются высокие значения констант скоростей реакций конденсации смол в асфальтены (k_7) и асфальтенов в кокс (k_{10}), что объясняется высокой склонностью новообразованных асфальтенов к реакциям уплотнения в твердые продукты крекинга.

Таблица 12 – Константы скоростей реакций термических превращений компонентов остатков в различных условиях

Условия	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей, *10 ⁻² мин ⁻¹									
остаток усинской нефти										
КЭ	0,94	3,99	0,18	0,38	0,06	0,71	2,56	0,11	0,48	2,79
СКВ	0,68	5,24	0,13	0,14	0,06	0,71	1,46	0,84	0,14	2,24
СКВ+Пр	0,84	5,59	0,03	0,04	0,06	0,96	0,46	1,14	0,08	1,54
остаток барсуковской нефти										
КЭ	0,66	6,31	0,17	0,31	0,06	1,01	3,32	0,22	0,19	7,91
СКВ	0,74	5,69	0,13	0,36	0,06	1,06	1,53	0,74	0,14	3,44
СКВ+Пр	0,84	5,69	0,07	0,28	0,06	1,06	0,66	1,18	0,08	2,44
остаток нефти зуунбаян										
КЭ	0,40	5,23	0,09	0,12	0,16	1,06	1,74	0,32	0,09	6,99
СКВ	0,30	4,34	0,12	0,12	0,16	1,06	0,71	0,86	0,09	3,89
СКВ+Пр	0,60	5,01	0,14	0,09	0,17	1,06	1,51	0,84	0,09	5,93

В среде СКВ и СКВ+Пр значения констант скоростей реакций образования побочных продуктов (k_3 , k_4 , k_9 и k_{10}) снижаются, в то время как константы k_2 (деструкция смол с образованием масел) и k_8 (деструкция асфальтенов с образованием смол) увеличиваются (по сравнению с термическим крекингом). При этом в СКВ наблюдается ускорение реакций крекинга асфальтенов с образованием масел (k_6) и смол (k_8). Вероятно, радикалы, образующиеся в процессе крекинга в СКВ, при разрыве связей C–S, C–O и C–C взаимодействуют с водородом, образовавшимся при диссоциации воды на поверхности частиц оксида железа [161]. Соответственно, асфальтены и смолы разрушаются с образованием компонентов меньшей молекулярной массы, а не конденсируются до кокса как при термическом крекинге.

Исходя из полученных результатов, которые являются следствием различия состава исходных остатков, а именно, различного исходного суммарного содержания смол и асфальтенов, для дальнейших исследований был выбран остаток усинской нефти, содержащий наибольшее количество смолисто-асфальтеновых компонентов в своем составе, склонных к реакциям конденсации и являющихся предшественниками коксообразования. Для изучения влияния СКВ и прекурсора катализатора были проанализированы смолы и асфальтены жидких продуктов крекинга этого остатка.

3.3 Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, полученных при крекинге остатка усинской нефти

Проведен расчет структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов остатка усинской нефти в процессе термического крекинга, крекинга в среде СКВ и СКВ+Пр (табл. 13). Согласно данным усредненная молекула исходных смол остатка усинской нефти имеет молекулярную массу равную 585 а.е.м. и состоит из одного блока ($m_a=1,3$) с общим числом циклов – 13. В усредненной молекуле преобладают нафтеновые циклы (рис. 27). При термическом крекинге без воды наблюдается снижение молекулярной массы усредненных молекул вторичных смол до 401 а.е.м., увеличение в их составе доли ароматических структур ($f_a = 56,4\%$) и уменьшение общего числа циклов до 6,9.

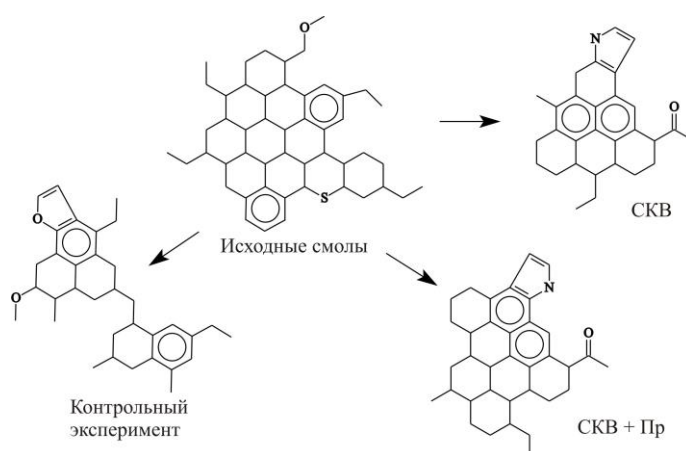


Рисунок 27 – Гипотетическая схема превращения усредненной молекулы смол

Усредненная молекула смол после крекинга в среде СКВ имеет молекулярную массу равную 415 а.е.м., состоит из одно-двух блочных структур ($m_a=1,5$), содержит 6 колец – 3 ароматических и 3 нафтеновых. Атомное отношение Н/С составляет 1,11. При добавлении прекурсора катализатора значение молекулярной массы усредненной молекулы снижается до 351 а.е.м. Она состоит из одного блока и содержит 2 ароматических и 7 нафтеновых кольца. Доля атомов углерода в ароматических фрагментах составляет 29% отн. Отношение Н/С составляет 1,01.

Таблица 13 – Средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов остатка усинской нефти и жидких продуктов его конверсии в различных условиях

Показатель		Смолы				Асфальтены			
		исх.	КЭ	СКВ	СКВ+Пр	исх.	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
Молекулярная масса	а.е.м.	585	401	415	351	2280	523	512	480
Число атомов в усредненной молекуле:	С	41,57	27,20	28,4	23,5	162,3	37,93	36,0	33,3
	Н	49,91	27,69	31,5	23,7	189,8	28,02	31,0	26,2
	N	0,64	0,70	0,6	0,5	2,08	0,73	0,7	0,7
	S	0,51	0,38	0,4	0,5	2,44	0,54	0,7	0,5

Продолжение таблицы 13

	О	0,66	1,55	1,4	1,4	2,14	0,76	1,0	1,7
Число блоков в молекуле	m_a	1,5	1,6	1,5	1,2	3,9	1,4	1,8	1,5
Кольцевой состав:	K_o	11,4	6,9	6,8	8,9	40,2	19,3	11,1	14,2
	K_a	2,9	3,5	3,0	1,6	13,9	2,7	4,8	3,1
	$K_{нас}$	8,5	3,4	3,8	7,3	26,3	16,7	6,3	11,1
Фактор ароматичности	f_a	29,8	56,4	45,7	28,8	34,5	30,4	56,9	39,5
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле:	C_a	12,4	15,3	13,0	6,8	56,1	11,5	20,5	13,1
	C_H	26,6	11,0	14,1	15,4	97,4	25,1	14,8	19,1
	C_{II}	2,6	0,9	1,3	1,3	8,9	1,3	0,8	1,1
	C_α	6,3	5,9	5,7	4,1	17,7	6,7	6,5	6,0
Степень замещенности ароматических ядер	σ_a	0,63	0,49	0,56	0,66	0,48	0,71	0,44	0,58
Н/С		1,20	1,02	1,11	1,01	1,17	0,74	0,86	0,79

Усредненная молекула асфальтенов исходного остатка усинской нефти имеет молекулярную массу равную 2280 а.е.м. и представляет собой крупную четырехблочную молекулу, состоящую из 14 ароматических и 26 нафтеновых циклов. Атомное отношение Н/С составляет 1,17, а доля атомов углерода в ароматических фрагментах – 34,5% отн. (рис. 28).

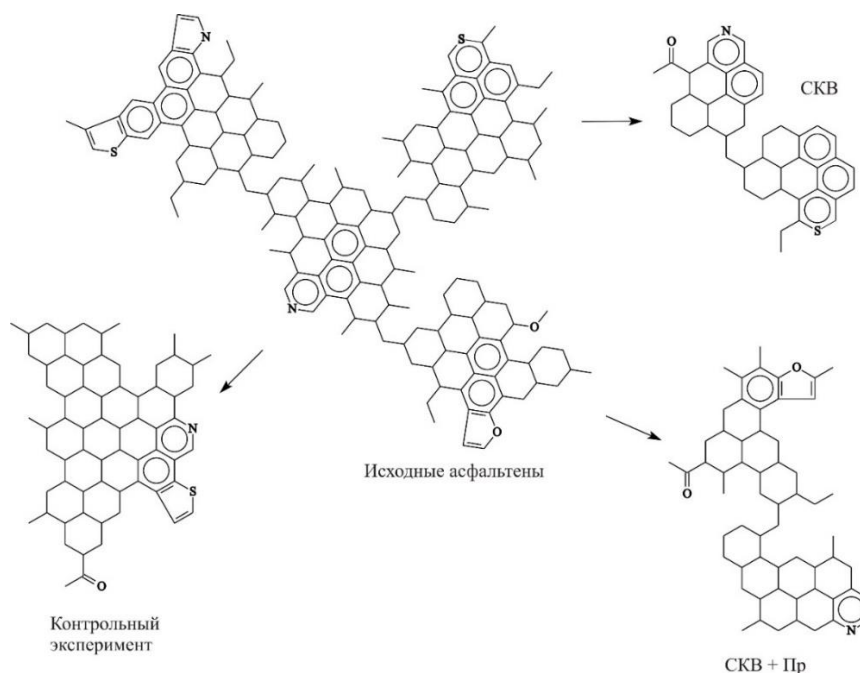


Рисунок 28 – Гипотетическая схема превращения усредненной молекулы асфальтенов. Термический крекинг приводит к резкому снижению молекулярной массы вторичных асфальтенов в 4,4 раза (до 523 а.е.м.), вследствие как отрыва структурных блоков, так и

изменения числа ароматических и нафтеновых циклов в их составе. Это указывает на протекание глубоких процессов деструкции.

Установлено, что значение молекулярной массы усредненной молекулы асфальтенов после крекинга в среде СКВ составляет 512 а.е.м., что в 4 раза ниже по сравнению с исходными асфальтенами. Общее число циклов снизилось в два раза ($K_o=11,1$) и содержит 5 ароматических и 6 нафтеновых кольца. Атомное отношение Н/С составляет всего 0,86, что является следствием высокого содержания конденсированных колец. Усредненная молекула асфальтенов при добавлении прекурсора катализатора представляет собой одно-двухблочную молекулу с молекулярной массой 480 а.е.м. Общее число циклов увеличилось до 14,2 из которых 3 ароматических и 11 нафтеновых кольца. Углеродный каркас преимущественно состоит из насыщенных структур ($f_a = 39,5 \%$).

Исходные асфальтены и асфальтены, полученные после крекинга нефтяного остатка в различных условиях, были исследованы методом рентгенодифракционного анализа. На рисунке 29 приведены дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос асфальтенов. На дифрактограммах имеются характерные полосы в области $2\Theta = 19^\circ$ (γ -полоса), характеризующая наличие в них насыщенных структур. Область $2\Theta = 26^\circ$ (002-полоса) и 44° (100-полоса) характеризует наличие конденсированных ароматических слоев [162].

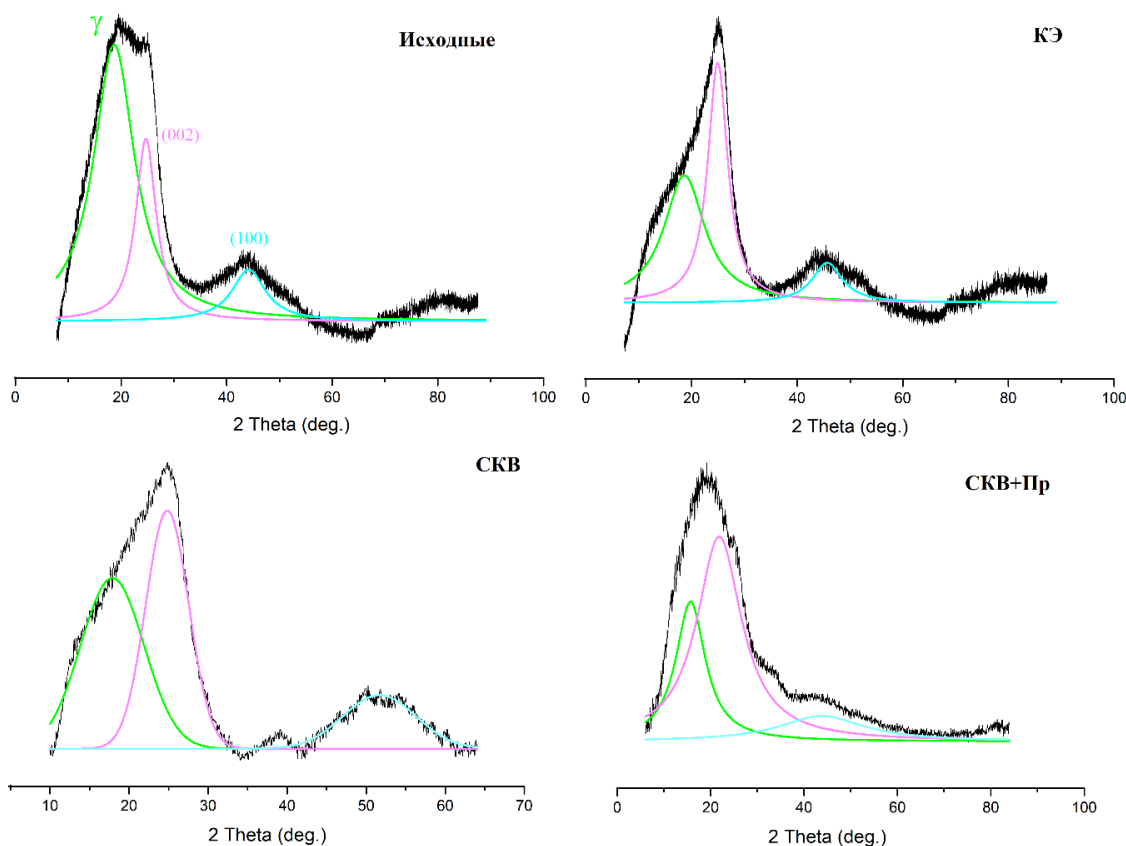


Рисунок 29 – Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос асфальтенов

В таблице 14 представлены параметры макроструктуры асфальтенов крекинга нефтяного остатка, рассчитанных по данным РФА. Выделенные асфальтены исходного нефтяного остатка имеют среднюю толщину пачки (L_c) около 17,47 Å, средний диаметр пачки (L_a) около 16,64 Å и число ароматических ядер в слое (Na) равное 6,24. Среднее межслоевое расстояние в пачках (dm) составляет около 3,57 Å. У графита это значение – 3,5 Å [163]. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (dr) составляет около 5,79 Å.

Таблица 14 – Средние структурные параметры молекул асфальтенов, полученных в различных условиях

Образец	$dm, \text{Å}$	$dr, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$L_a, \text{Å}$	Na
Исх.	3,57	5,79	17,47	5,89	16,64	6,24
КЭ	3,57	5,95	18,37	6,15	27,23	10,21
СКВ	3,59	6,20	14,95	5,17	19,55	7,33
СКВ+Пр	4,07	7,06	6,91	2,70	7,89	2,96

По сравнению с исходными асфальтенами, в асфальтенах КЭ увеличивается среднее количество слоёв в пачке с 5,89 до 6,15, также количество ароматических колец в слое и средний диаметр ароматических слоев. Среднее межслоевое расстояние в пачках у асфальтенов остается неизменным. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (dr) увеличивается с 5,79 до 5,95 Å. Крекинг в среде СКВ приводит к увеличению межслоевого расстояния в пачках и dr . Нафтеновые циклы и алкильные заместители представляют собой неплоские структуры, в отличие от ароматических циклов, и также являются частью молекулярных единиц асфальтенов. Эти структуры вызывают стерическое отталкивание, что приводит к увеличению межслоевого расстояния. Также увеличение dm возможно происходит за счет радикалов водорода, высвобождаемых из воды, которые мигрируют в пространство между ароматическими слоями, что в конечном итоге ослабляет π - π взаимодействие [163]. Ароматических колец в слое становится меньше (с 10,21 до 7,33). Также наблюдается уменьшение значений средней толщины пачки и усредненного количества слоёв в пачке по сравнению с исходными асфальтенами и КЭ. При добавлении в систему прекурсора катализатора (СКВ+Пр) наблюдается существенное снижение числа ароматических колец в слое по сравнению с СКВ с 7,33 до 2,96. Слоев в пачке (M) становится меньше и уменьшается размер средней пачки. Межслоевое расстояние в пачках (dm) увеличивается до 4,07, а также наблюдается увеличение расстояния между алифатическими цепями и нафтеновыми листами.

На рисунке 30 представлены дифрактограммы твердых продуктов. В отличие от дифрактограмм асфальтенов (рис. 29) существенно снижается относительная

интенсивность γ -полосы, а интенсивность полосы 002 наоборот увеличивается, что указывает на существенное снижение доли насыщенных структур.

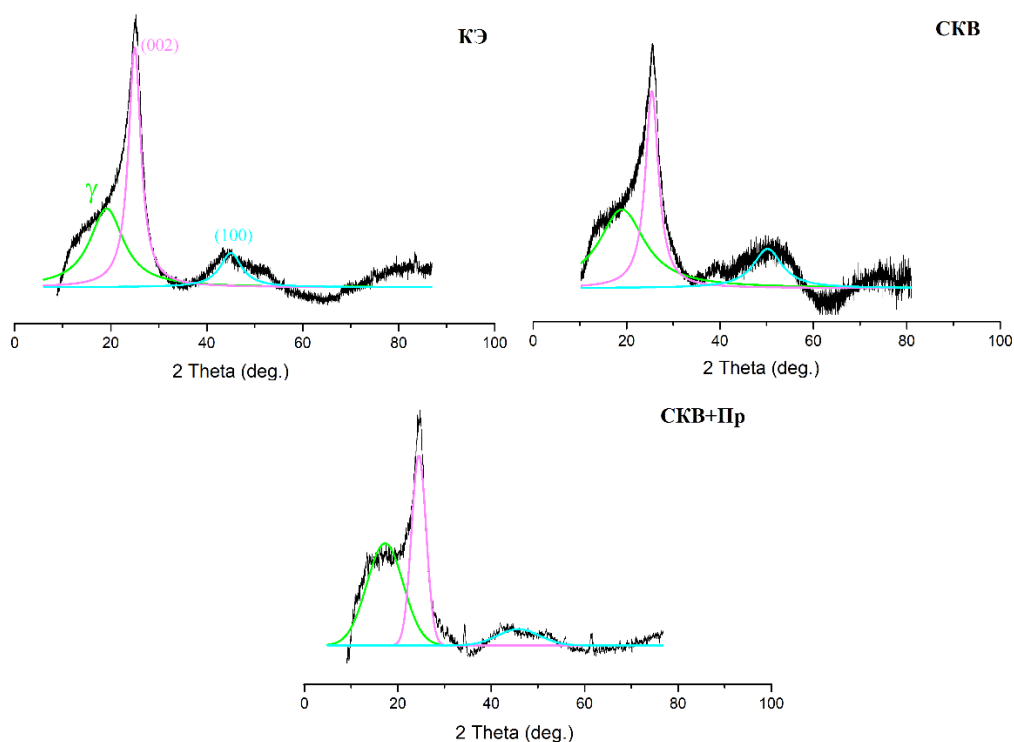


Рисунок 30 – Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос для твердых продуктов

Параметры макроструктуры твердых продуктов крекинга нефтяного остатка, рассчитанные по данным РФА, приведены в таблице 15. В твердых продуктах, полученных в среде СКВ, среднее количество слоев в пачке (M), как и средняя толщина пачек (L_c) уменьшается по сравнению с термическим крекингом (КЭ). Возможно ароматические слои в пачечной структуре твердых продуктов отслаиваются в присутствии водородных радикалов за счет ослабления сил Ван-дер-Ваальса [163]. Число ароматических ядер в слое (N_a) уменьшается с 11,94 до 8,91. Расстояние между насыщенными фрагментами в структуре твердых продуктов крекинга увеличивается. Это может указывать на то, что сверхкритическая вода в условиях крекинга может заметно влиять не только на выход твердых продуктов, но и на отношение Н/С в их составе. Также наблюдается уменьшение среднего диаметра пачки за счет реакций крекинга. При крекинге в среде СКВ+Пр у твердых продуктов наблюдается уменьшение межслоевого расстояния до 3,48. Введение прекурсора увеличивает среднюю толщину пачки с 23,92 до 25,88 и количество слоев в пачке (M), но при этом число ароматических ядер в слое становится меньше.

Таблица 15 – Средние структурные параметры молекул твердых продуктов

Образец	dm, Å	dr, Å	Lc, Å	M	La, Å	Na
КЭ	3,51	5,69	25,97	8,39	31,83	11,94
СКВ	3,50	5,84	23,92	7,83	23,76	8,91
СКВ+Пр	3,48	6,03	25,88	8,44	19,59	7,35

Твердые продукты, образованные как в отсутствие воды (КЭ), так и в среде СКВ, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для получения дополнительной информации о роли СКВ в процессе облагораживания, а также о текстуре твердого продукта. Как видно из рисунка 31а твердые продукты термического крекинга (КЭ) представляют собой частицы неправильной формы с отсутствием пор. После крекинга в среде СКВ твердые продукты приобретают пористую поверхность (рис. 31b, c), схожую с поверхностью губчатого кокса. Диаметр пор варьируется от 20 до 50 мкм. Пористая поверхность твердых продуктов указывает на диспергирующее действие воды [164].

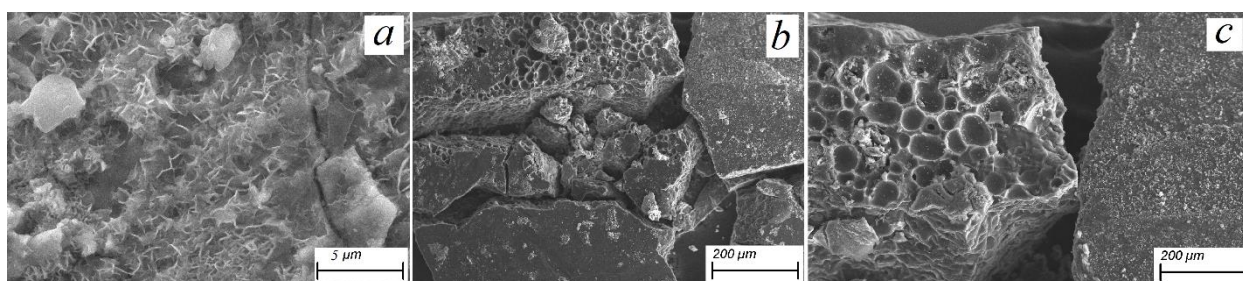


Рисунок 31 – Электронные микрофотографии твердых продуктов крекинга нефтяного остатка: *a* – КЭ; *b* – СКВ; *c* – СКВ+Пр

Согласно результатам анализа СЭМ-ЭДС (рис. 32): в условиях СКВ наблюдается формирование каталитических композитов со структурой ядро-оболочка, где ядро представляет собой оксиды железа, а оболочка сульфиды железа.

Стехиометрия соединения железа была определена с использованием атомных концентраций (табл. 16) и предположительно соответствует пириту (FeS_2), однако в области анализа присутствует избыточная сера (около 2-3 атомных процентов от общего состава или ~15% относительных от массы сульфида). Небольшой избыток серы может быть связан с тем, что электронный пучок мог возбудить сигнал не только от сульфида железа, но и от включений серы, которые находятся в твердом продукте или из-за наличия еще одного (нескольких) сульфидов железа по типу пирротина (Fe_{1-x}S).

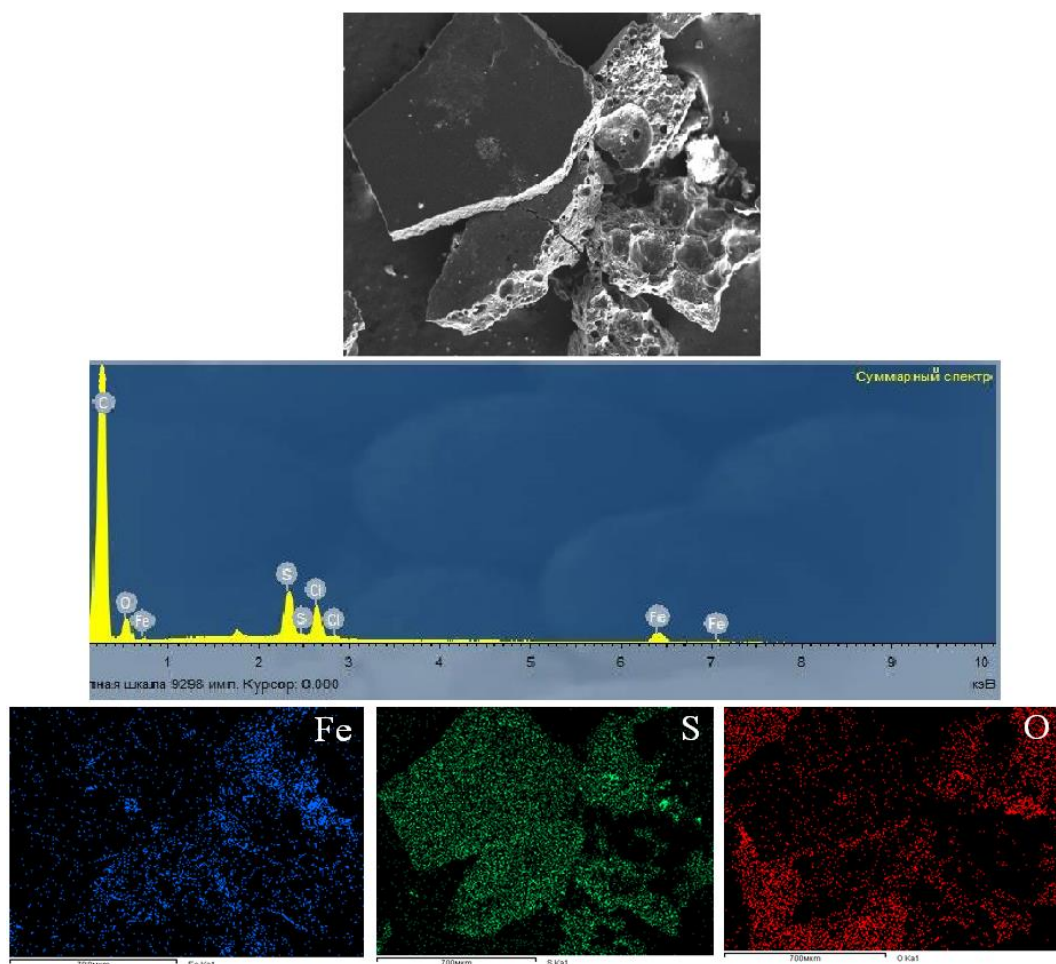


Рисунок 32 – СЭМ снимки катализатора и твердых продуктов, полученных при крекинге нефтяного остатка в среде СКВ+Пр и картирование элементов на поверхности

Таблица 16 – Содержание элементов в твердых продуктах, полученных при крекинге нефтяного остатка в среде СКВ+Пр

Элемент	Содержание, атомный %
O	63,71
Si	2,02
S	15,30
Cl	12,74
Fe	6,24

На рисунке 33 представлены данные термогравиметрического анализа твердых продуктов. По данным анализа при достижении 900°C потеря массы твёрдого остатка, полученного в процессе КЭ, составляет около 15% мас., а полученного в среде СКВ+Пр – 35%. Это указывает на то, что твёрдый остаток, полученный в среде СКВ, обладает большим потенциалом для извлечения дополнительного количества углеводородных компонентов.

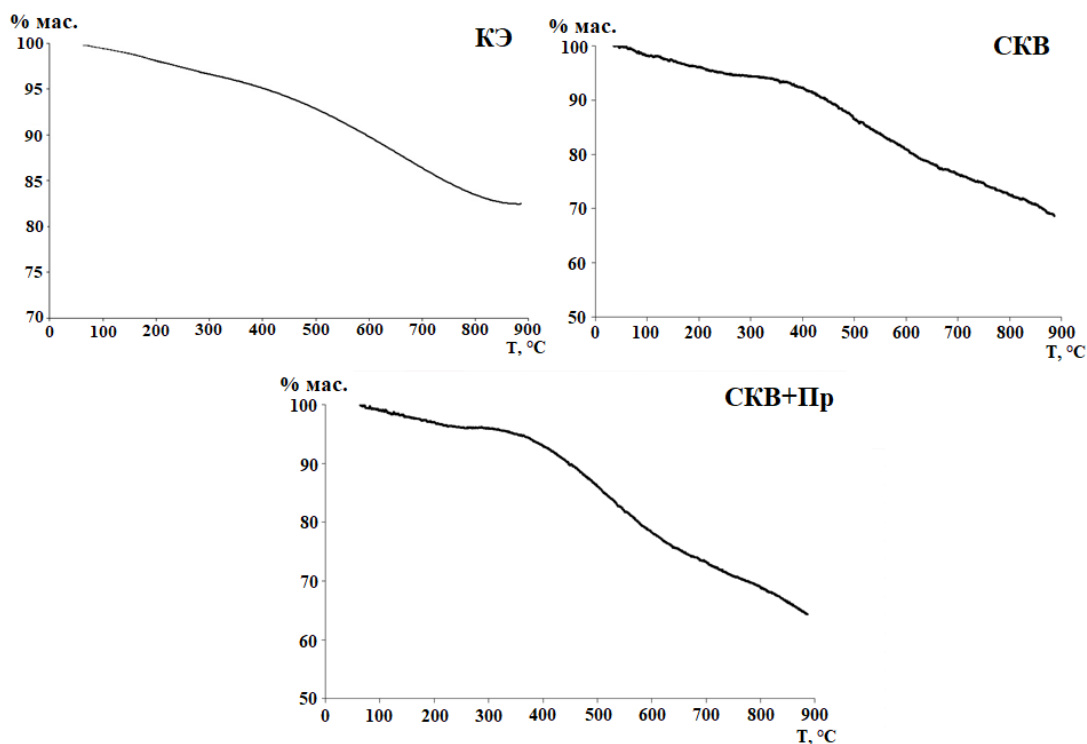


Рисунок 33 – Кривые термогравиметрического анализа твердых продуктов крекинга
нефтяного остатка

Заключение

Таким образом, согласно полученным данным отличительной особенностью крекинга тяжелого остатка в присутствии СКВ является то, что применение воды способствует как деструкции структурных блоков, так и значительному снижению их числа в составе молекул асфальтенов. Кроме того, вследствие деструкции алифатических заместителей и нафтеновых циклов усредненные молекулы асфальтенов становятся более компактными. При добавлении прекурсора катализатора в систему (СКВ+Пр) в составе асфальтенов увеличивается доля конденсированных нафтеновых структур, а доля ароматических уменьшается. С использованием кинетической модели процесса крекинга рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений компонентов исследуемых остатков. Наибольшие значения эффективных констант скоростей имеют реакции конденсации смол в асфальтены и асфальтенов в кокс, причем скорость этих реакций зависит не только от исходной концентрации смол и асфальтенов, но и от их реакционной способности. Крекинг в среде СКВ и СКВ+Пр приводит к увеличению констант скоростей реакций крекинга компонентов остатков (k_1 , k_2 , k_6 и k_8) с образованием продуктов меньшей молекулярной массы, вследствие частичного гидрирования образующихся продуктов, а также способствует замедлению реакции конденсации.

По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что полученные в среде сверхкритической воды твердые продукты, имеют пористую поверхность. По данным

термического анализа твёрдые продукты, полученные при крекинге в среде воды, характеризуются более интенсивной динамикой потери массы образца и меньшим количеством твердого остатка при конечной температуре. Это указывает на наличие большего количества насыщенных структур, которые активно разрушаются в ходе анализа при температуре выше 400°C. По данным рентгеноструктурного анализа происходит увеличение расстояния между насыщенными фрагментами молекул (d_r), в структуре асфальтенов и твёрдых продуктов крекинга в сравнении с продуктами, полученными без воды, что возможно указывает на то, что вода в условиях крекинга может влиять на деструкцию насыщенных структур.

Глава 4. Исследование превращений смол и асфальтенов, выделенных из нефтяного остатка, в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и без него

В данной главе представлены результаты по конверсии смол и асфальтенов тяжелого нефтяного остатка в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора (трис-ацетилацетоната железа (III)) и без него. Представлены результаты расчета структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов, выделенных из тяжелого нефтяного остатка и из продуктов крекинга в среде сверхкритической воды в присутствии прекурсора катализатора и без него. Показаны изменения их структурных параметров в процессе термического крекинга, а также влияния СКВ и прекурсора катализатора на трансформацию усредненных молекул. Установлены закономерности изменения компонентного углеводородного состава.

4.1 Характеристика продуктов превращения смол остатка усинской нефти в присутствии ацетилацетоната железа и без него

Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга смол в различных условиях представлен на рисунке 34.

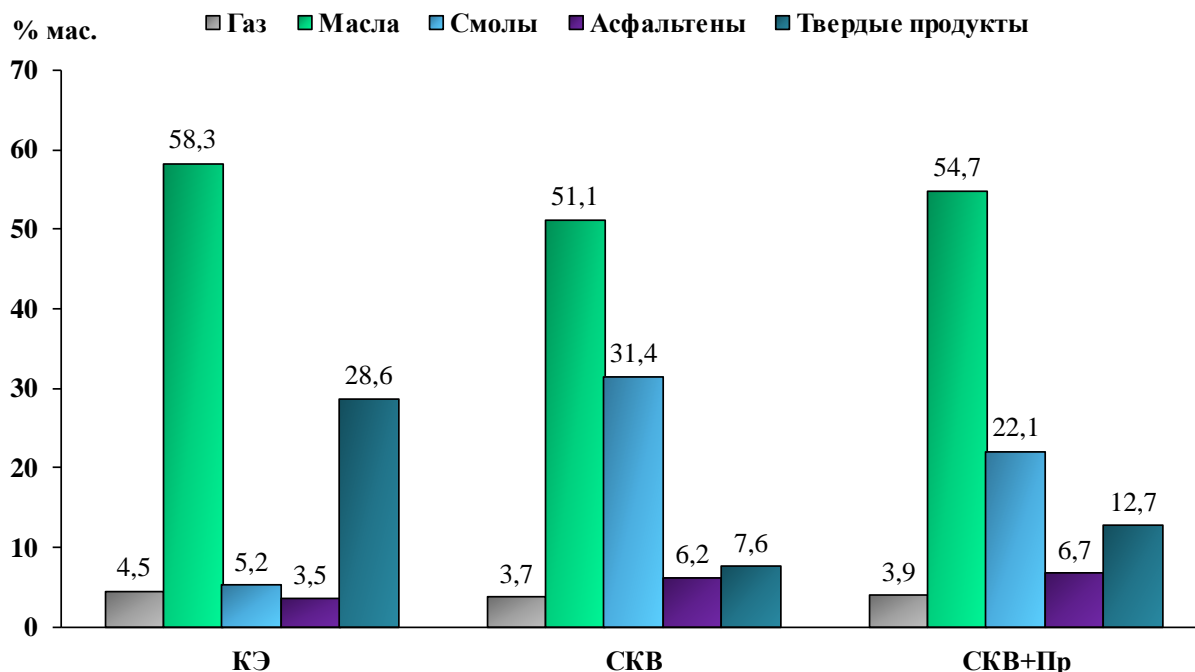
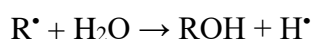
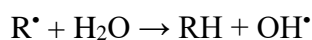


Рисунок 34 – Состав продуктов крекинга смол в различных условиях

При термическом воздействии смолы подвергаются деструкции с образованием макрорадикалов, конденсация которых приводит к образованию вторичных смол и асфальтенов с дальнейшим формированием твёрдых продуктов уплотнения (ТП). В

процессе термического крекинга (КЭ) смол образуется 28,6 % ТП. В среде СКВ выход ТП снижается в 3,8 раз, а в условиях СКВ+Пр – в 2,3 раза по сравнению с КЭ. Вероятно, это обусловлено замедлением конверсии исходных смол, содержание которых больше в 4 раза по сравнению с КЭ. Вследствие этого также снижается выход масел и газа. Стоит отметить, что в случае крекинга смол в СКВ+Пр происходит увеличение выхода твердых продуктов по сравнению с экспериментом в СКВ. Вероятно, это обусловлено вовлечением большего количества смол в реакции крекинга, на что указывает снижение содержания смол 31,4 до 22,1% мас. Выход компонентов меньшей молекулярной массы (масел и газа) увеличивается с 54,8 до 58,6% мас. Высокий выход ТП при контрольном эксперименте обусловлен клеточным эффектом.

При термокрекинге кроме деструкции происходят последовательные реакции конденсации, что приводит к образованию компонентов с более высокой молекулярной массой по схеме: смолы → асфальтены → коксоподобные продукты [165]. Проведение крекинга в среде СКВ приводит к подавлению процессов поликонденсации, схему реакций можно представить следующим образом [161]:



Введение прекурсора катализатора приводит к увеличению количества образовавшихся свободных макрорадикалов, что закономерно приводит к увеличению выхода ТП.

Согласно данным при КЭ образуется 3,5% асфальтенов и 5,2% мас вторичных смол. На основании данных структурно-группового анализа, представленных в таблице 20, смолы, содержащиеся во всех образцах ЖП, полученных при крекинге смол, следует считать вторичными (преобразованными). На это указывают их меньшая молекулярная масса по сравнению с исходными смолами, более высокая ароматичность и меньшее число алифатических заместителей.

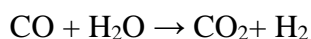
В жидких продуктах, полученных в среде СКВ и СКВ+Пр, содержание асфальтенов и вторичных смол выше в 1,8-1,9 и 4,3-6,0 раз соответственно, чем при КЭ. Высокое содержание вторичных смол в жидких продуктах СКВ, вероятно, обусловлено тем, что вода препятствует рекомбинации макрорадикалов и протеканию процессов в направлении образования более конденсированных продуктов: углеводороды → смолы → асфальтены → твердые продукты [166]. В присутствии прекурсора катализатора изменяется направленность термических превращений, что отражается на содержании образующихся асфальтенов и вторичных смол. В этом случае асфальтенов образуется в 1,1 раза больше, тогда как вторичных смол – в 1,4 раза меньше по сравнению с СКВ.

Изменение констант скоростей реакций термических превращений смол, выделенных из остатка усинской нефти представлено в табл. 17. Согласно полученным данным в процессе крекинга смол (КЭ) наибольшими значениями констант скоростей реакций характеризуются следующие процессы: конденсация смол в асфальтены (k_7) и далее в твердые продукты крекинга (k_{10}), а также образование низкомолекулярных компонентов масел (k_2). Проведение процесса в среде СКВ и СКВ+Пр способствуют снижению значений констант скоростей реакций образования газообразных продуктов крекинга, реакций конденсации смол в асфальтены (k_7) и дальнейшего уплотнения в твердые продукты (значение константы k_{10} снизилось в 2 раза). Вероятно, это связано с взаимодействием макрорадикалов, образующихся при деструкции смол, с водородом, что в свою очередь приводит к замедлению реакций конденсации в асфальтены. При этом, значения констант (k_2, k_4) остаются на уровне термического крекинга, что можно объяснить высокой термостабильностью молекул смол.

Таблица 17 – Эффективные константы скоростей реакций термических превращений смол в различных условиях

Условия	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей, *10 ⁻² мин ⁻¹									
КЭ	0,07	2,98	0,08	0,09	0,05	0,21	1,81	0,92	0,08	5,29
СКВ	0,67	2,13	0,06	0,07	0,15	0,23	0,43	1,10	0,06	2,33
СКВ+Пр	0,64	2,63	0,06	0,09	0,15	0,24	0,83	0,90	0,06	2,53

При термическом крекинге смол образуется 4,5% газообразных продуктов, что выше, чем в среде СКВ и СКВ с прекурсором катализатора (3,7% и 3,9% мас. соответственно) (табл. 18). Газообразные продукты, полученные при КЭ без воды и в среде СКВ, в основном состоят из насыщенных углеводородов C₁–C₅, которые образуются по механизму Райса – Коссиакова через последовательное разложение алкильных радикалов, образованных путём β-отщепления от алкилароматических соединений [166], и небольшого количества алкенов. Также в составе присутствуют неуглеводородные газы такие, как H₂S, CO, CO₂, H₂. Присутствие CO, CO₂ может быть связано с декарбонилированием и декарбоксилированием кислородсодержащих соединений. Также возможно протекания парового риформинга и паровой конверсии CO в среде СКВ:



Таким образом, наблюдаемый рост содержания оксидов углерода является результатом совокупности разных химических реакций, протекающих в условиях СКВ.

Таблица 18 – Состав газообразных продуктов крекинга смол в различных условиях

Компонент	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
H ₂	0,07	0,02	0,04
CH ₄	1,87	1,13	1,28
CO+CO ₂	0,06	0,11	0,50
C ₂ +C ₃	2,08	1,90	1,78
C ₄ +C ₅	0,42	0,57	0,34
Общий выход, % мас.	4,50	3,73	3,93

При анализе данных фракционного состава масел было установлено, что наибольшее содержание светлых дистиллятных фракций н.к.-360°С наблюдается при термическом крекинге и составляет 22,03% мас. (табл. 19). Проведение крекинга в среде СКВ и в присутствии прекурсора приводит к снижению содержания фракции н.к.-200°С до 0,06 и 0,05% мас. соответственно В ряду КЭ>СКВ>СКВ+Пр наблюдается постепенное снижение выхода фракции 200-360°С от 21,86 до 17,82% мас.

Таблица 19 – Фракционный состав масел крекинга смол остатка усинской нефти

Фракции	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
н.к.-200°С	0,17	0,06	0,05
200-360°С	21,86	19,00	17,82
>360°С	36,27	32,03	36,83

Углеводородный состав масел жидких продуктов (ЖП) крекинга смол представлен на рисунке 35. Определение группового состава масел осуществляли методом тонкослойной хроматографии.

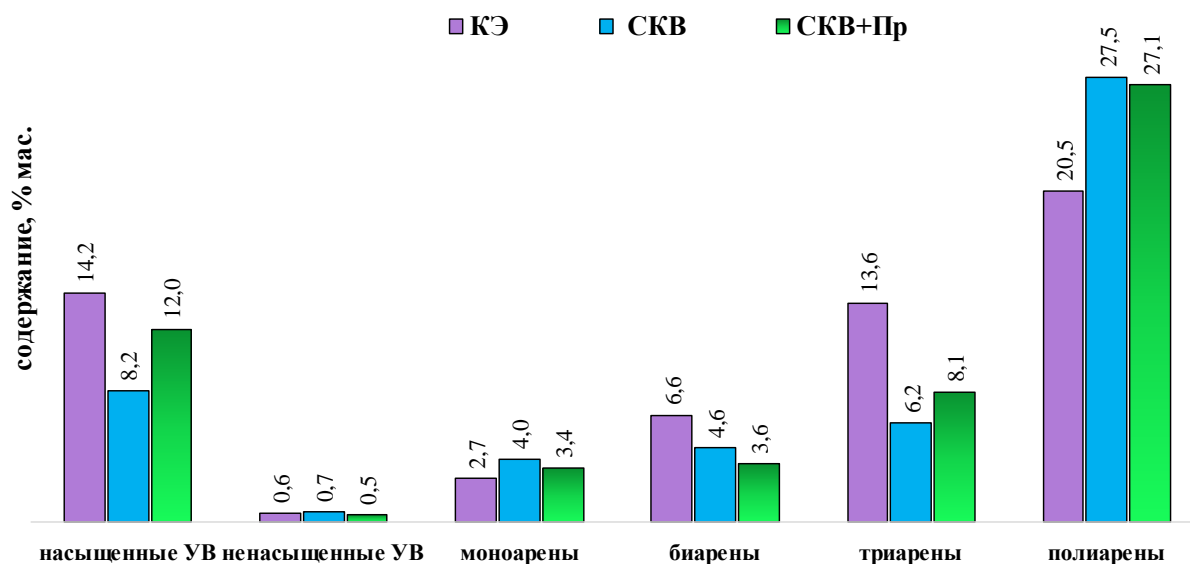


Рисунок 35 – Динамика изменения углеводородного состава масел жидких продуктов крекинга смол в различных условиях

По данным группового состава в ЖП КЭ смол содержится 14,2% насыщенных УВ (НУВ) и 43,5% ароматических УВ. В процессе крекинга смол ароматические УВ образуются в результате деструкции полициклонафтеноароматического ядра смол, образуя

как низкомолекулярные ароматические, так и нафтенновые радикалы. При свободно-радикальном механизме крекинга протекают последовательно-параллельные вторичные реакции, приводящие к образованию различных классов ароматических УВ ряда бензола, нафталина, фенантрена и полиаренов.

Крекинг смол в СКВ приводит к снижению выхода насыщенных УВ относительно КЭ. В ЖП крекинга в условиях СКВ содержание ароматических УВ составляет 42,2%, что ниже, чем в продуктах КЭ. В присутствии прекурсора образуется больше насыщенных (12,0%), чем при СКВ, тогда как количество ароматических УВ такое же, как и при СКВ (42,2%) (рис. 35). Возможно, катализатор оказывает влияние на конверсию вторичных смол, деструкция которых в результате разрыва С–С связей приводит к образованию алкильных радикалов, способных распадаться до алкенов и новых свободных алкильных радикалов меньшей молекулярной массы, участвовать в реакциях циклизации и рекомбинации, приводя к образованию алканов, цикланов и аренов.

Методом ГХ-МС проанализирован индивидуальный состав масел крекинга смол в различных условиях. Масс-хроматограммы представлены в приложении А. Изменения направленности термических превращений смол в условиях СКВ и СКВ+Пр оценивали путем сравнения углеводородного состава этих продуктов крекинга с продуктами термического крекинга (КЭ).

Насыщенные углеводороды в ЖП КЭ представлены преимущественно алканами нормального строения (*n*-алканы), количество изопреноидных и изо-алканов незначительно. Циклические насыщенные УВ представлены циклогексанами с 16-24 атомами углерода в молекуле. Качественный состав циклогексанов во всех продуктах крекинга идентичен, наблюдаются лишь количественные различия.

В ЖП КЭ гомологический ряд *n*-алканов составляют соединения с 14–41 атомом углерода в молекуле, а максимум в молекулярно-массовом распределении (ММР) приходится на *n*-C₁₈ и *n*-C₁₉ (рис. 36а). Значения соотношения содержания низкомолекулярных *n*-алканов C₁₄-C₂₁ (НМ) к высокомолекулярным C₂₂-C₄₁ (ВМ) равно 1.04. Соотношение четных гомологов *n*-алканов к нечетным равно 0,99. Кроме того в продуктах КЭ присутствуют 1-*n*-алкены и 7-*n*-алкены с 16-21 атомами углерода в молекуле.

Характер ММР *n*-алканов продуктов крекинга смол в условиях СКВ сходен с таковым для ЖП КЭ – гомологический ряд *n*-алканов составляют соединения C₁₄-C₄₁, но максимум ММР сдвинут в сторону более высоких масс на *n*-C₁₉ и *n*-C₂₀ (рис. 36в). Значение соотношения НМ/ВМ равно 0,76, что свидетельствует об увеличении в ЖП СКВ содержания ВМ по сравнению с содержанием НМ. Соотношение четных гомологов *n*-алканов к нечетным аналогично таковому в продуктах КЭ (0,99).

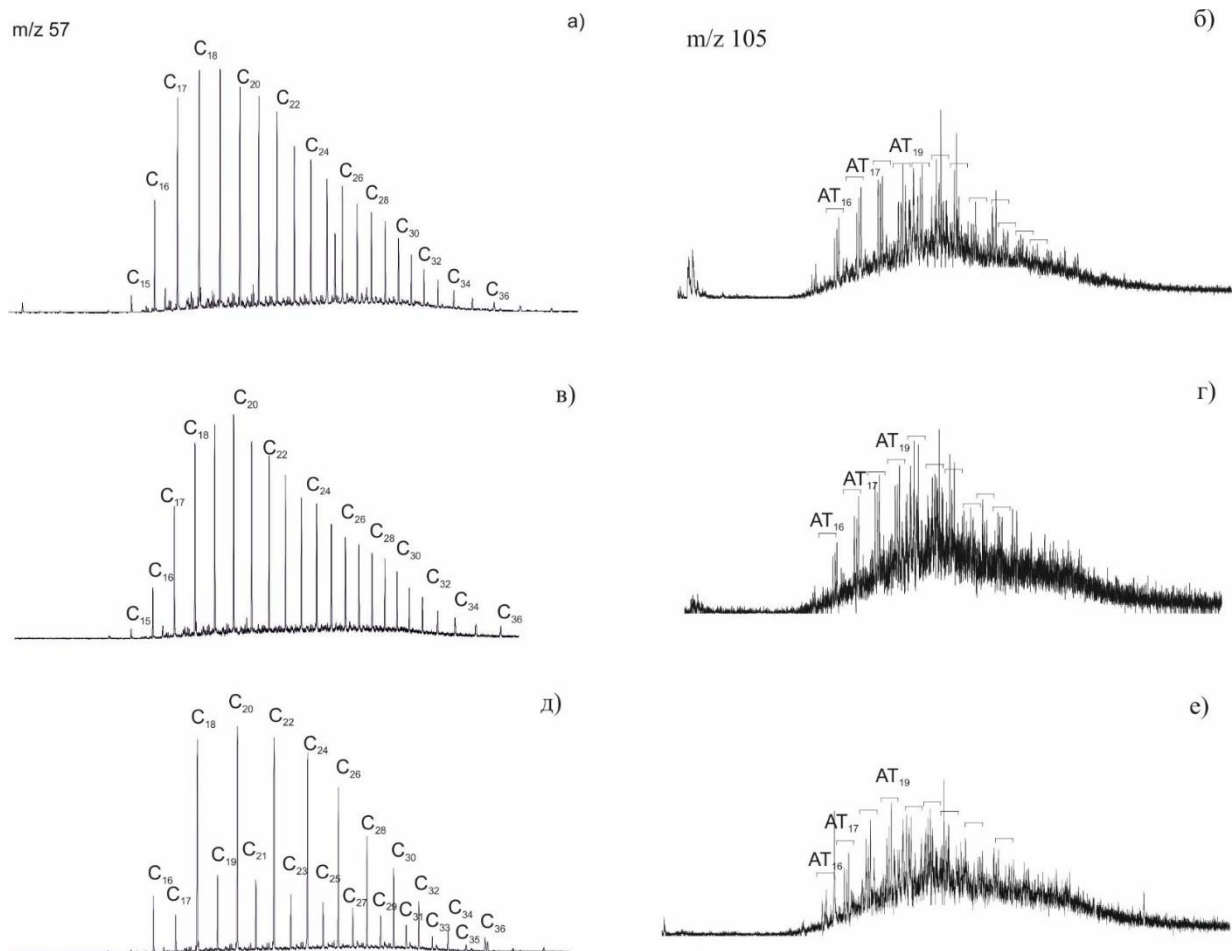
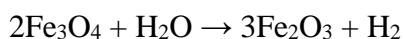
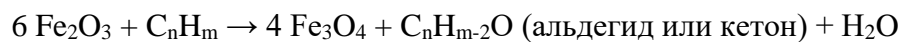


Рисунок 36 – Масс-фрагментограммы *n*-алканов (m/z 57) и метилалкилбензолов (АТ m/z 105) продуктов термического крекинга смол (а, б), крекинга в СКВ (в, г) и крекинга в СКВ+Пр (д, е)

Анализ индивидуального состава *n*-алканов продуктов крекинга смол в условиях СКВ+Пр свидетельствует о том, что в этом случае существенно изменяется направленность термических превращений смол. Как видно из рисунка 36д кривая ММР *n*-алканов продуктов крекинга смол в условиях СКВ+Пр приобретает пилообразный характер в результате резкого снижения содержания нечетных гомологов. Значение соотношения четных гомологов *n*-алканов к нечетным равно 4,20. Максимум в ММР сохраняет свое положение и приходится на четный гомолог *n*-C₂₀. Значение соотношения НМ/ВМ уменьшается и становится равным 0,72.

Авторы исследования [167] предположили механизм превращения углеводородов тяжёлого нефтяного остатка в присутствии оксида железа – гематита (α -Fe₂O₃), нанесённого на кремнезём, в среде сверхкритической воды при температуре 450°C и давлении 400 бар. Активные формы кислорода, образующиеся из воды, адсорбируются на поверхности частиц катализатора, где на границе раздела твёрдой и жидкой фаз протекают реакции

окислительного крекинга. Согласно предложенной авторами схеме, с одной стороны, происходит крекинг по свободно-радикальному механизму через разрыв связей С–С и насыщение водородом, а с другой окислительный – крекинг. Схема реакций с участием катализатора представлена ниже:



Окислением углеводородов и последующим декарбонилированием и декарбоксилированием можно объяснить изменение длины углеводородной цепочки и изменение соотношения чётных к нечётным гомологам *n*-алканов.

В работе [168] авторы предположили, что преобладание *n*-алканов с четным числом атомов углерода в молекуле происходит за счет восстановления кислот, «запечатанных» в структуре смолисто-асфальтеновых веществ, в присутствии водорода, который образуется при взаимодействии гематита с парами воды.

Авторы работы [169] предположили, что изменение соотношения «четных» и «нечетных» *n*-алканов в пользу первых может быть обусловлено вкладом алифатических УВ, которые находились в смолах и асфальтенах в адсорбированном, окклюдированном и «серосвязанном» состоянии, и в условиях конверсии перешли в масла. В условиях нашего эксперимента пилообразный характер распределения *n*-алканов вероятнее всего объясняется приведенным выше обоснованием.

Среди ароматических УВ в продуктах крекинга смол идентифицированы соединения ряда бензола (моноарены), нафталина (биарены), фенантрена (триарены) и полиарены, содержащие в своей структуре по 4-6 бензольных колец. Эти соединения могут быть голоядерными и иметь алкильные и/или нафтенновые заместители. На рисунке 35 представлен групповой состав ароматических УВ продуктов крекинга смол.

При крекинге в среде СКВ моноаренов образуется больше, чем при КЭ и крекинге в СКВ+Пр. Содержание моноаренов при крекинге в среде СКВ может увеличиваться за счет гидрирования би- и триаренов с последующим раскрытием нафтеннового цикла с образованием моноаренов. В то же время моноарены за счет реакций конденсации, которые могут преобладать при крекинге без воды могут преобразовываться в би-, три- и ПАУ, вследствие чего содержание моноаренов при КЭ уменьшается. Меньшее количество моноаренов в ЖП СКВ+Пр может быть обусловлено интенсификацией реакций dealкилирования и окисления.

В составе ЖП крекинга смол всех образцов идентифицированы *n*-алкилзамещенные бензолы (*n*-АБ) и о-, м-, п-изомеры алкилтолуолов (АТ). Гомологические ряды *n*-АБ и о-,

м-, п-изомеров АТ составляют соединения с 15-31 атомами углерода в молекуле с максимумом на АБ₂₀₋₂₁ и АТ₂₀₋₂₁. Следует отметить, что в изученных ЖП не идентифицированы низкомолекулярные *n*-АБ и АТ С₉-С₁₄, хотя в работе [165] показано, что модельные алкилбензолы деструктируют с образованием толуола и изомеров С₂-С₃ алкилбензолов.

При КЭ образуется наибольшее количество биаренов (6,6%). Уменьшение в 1,4 и 1,8 их количества в условиях СКВ и СКВ+Пр раза может быть обусловлено деструкцией смол и взаимодействиями образующихся в результате реакций деалкилирования радикалов с последующей конденсацией с образованием три- и полиаренов. Вторичные реакции гидрирования и деструкция нафтеновых циклов также способствуют уменьшению количества биаренов [170]. Во фракции биаренов ЖП КЭ, СКВ и СКВ+Пр голоядерный нафталин, метил- и диметилнафталины не идентифицированы в связи с их чрезвычайно малой концентрации в данном образце. Биарены представлены три- и тетраметилзамещенными нафталинами.

Максимальное количество триаренов образуется при КЭ (13,6%). В ЖП крекинга в среде СКВ и СКВ+Пр содержится в 2,2 и 1,7 раза меньше триаренов по сравнению с КЭ. Вероятно, в условиях СКВ реакции рекомбинации радикалов моно- и биаренов в результате взаимодействия с водородом предотвращают реакцию Дильса – Альдера, что приводит к снижению выхода биаренов и триаренов в присутствии СКВ. В составе триаренов идентифицированы голоядерный фенантрен, метил, ди-, три- и тетраметилзамещенные фенантрены.

Содержание ПАУ в ЖП крекинга, полученных в среде СКВ и СКВ+Пр составило 27,5% и 27,1% соответственно. Это значение заметно выше, чем при КЭ без воды. Увеличение концентрации ПАУ может быть обусловлено более глубокими процессами деструкции структуры смол исходного сырья и/или за счет конденсации радикалов би- и триаренов.

Во всех исследованных ЖП идентифицированные ПАУ представлены пиреном, флюорантеном, (*m/z* 202), метилпиренами, метилфлюорантеноми, (*m/z* 216), хризенном, трифениленами (*m/z* 228), терфенилами (*m/z* 230), бензантраценом (*m/z* 242), бензопиреном, бензофлюорантеном (*m/z* 252). Присутствие данных соединений в жидких продуктах крекинга свидетельствует о том, что они являются структурными фрагментами смол, входящих в состав исходного сырья или образуются при взаимодействии арильных радикалов.

В ЖП крекинга смол присутствуют серосодержащие соединения ряда бензотиофена и дибензотиофена. Среди диалкилбензотиофенов (*m/z* 175) идентифицированы изомеры с

двумя метильными заместителями. Дибензотиофеновые соединения представлены голядерным дибензотиофеном (m/z 184), изомерами метил- (m/z 198), ди- (m/z 212) и триметил- (m/z 226) дибензотиофенами. Также идентифицированы нафтенодибензотиофены (m/z 248 и 262). Среди кислородсодержащих соединений идентифицирован дибутилфталат ($C_{12}H_{22}O_4$), и диоктилфталат $C_{24}H_{38}O_4$). Кислоты и эфиры не обнаружены, что может быть связано с процессами декарбоксилирования и декарбонилирования.

При термическом воздействии усредненные молекулы смол подвергаются деструкции, что приводит к изменению их структурных характеристик. В таблице 20 приведены структурно-групповые характеристики исходных смол и образовавшихся в процессе крекинга вторичных смол и асфальтенов.

Таблица 20 – Структурно-групповые характеристики исходных и вторичных смол

Параметры	Исходные смолы	Продукты крекинга смол					
		Вторичные смолы			Асфальтены		
		КЭ	СКВ	СКВ+Пр	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
Средняя молекулярная масса, а.е.м.							
	585	320	330	418	267	659	810
Число атомов в усредненной молекуле:							
C	41,6	20,4	22,2	27,4	17,1	44,9	55,2
H	49,9	23,7	25,3	29,9	18,5	40,4	47,9
N	0,6	0,6	0,4	0,6	0,3	0,8	1,5
S	0,5	0,3	0,3	0,5	0,3	0,7	1,0
O	0,7	2,2	1,3	2,2	1,8	2,8	2,8
H/C	1,20	1,17	1,14	1,09	1,09	0,90	0,87
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах							
f_a	29,8	47,2	38,5	51,8	42,0	56,0	61,3
Среднее число блоков в молекуле							
m_a	1,5	1,3	1,2	1,6	1,2	2,1	2,5
Кольцевой состав:							
K_o	13,0	4,1	6,0	5,7	4,7	12,4	14,8
K_a	2,1	2,3	1,9	3,3	1,6	6,1	8,5
$K_{нас}$	10,9	1,8	4,1	2,4	3,1	6,3	6,3
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле:							
C_a	9,1	9,6	8,6	14,2	7,2	25,1	33,8
C_n	29,8	7,5	12,4	9,6	9,0	18,5	20,3
C_{II}	2,6	3,3	1,3	3,6	0,9	1,2	1,1
C_α	4,9	4,3	4,4	5,8	2,8	7,7	9,6

При термокрекинге (КЭ) молекулы вторичных смол уменьшаются по сравнению с исходными смолами. Их ММ снижается на 265 а.е.м. За счет реакций деалкилирования и ароматизации у усредненных молекул вторичных смол (КЭ) отмечаются более высокие

значения фактора ароматичности, а также уменьшение значения количества блоков m_a и атомов углерода в насыщенных структурах. На это также указывает уменьшение отношения Н/С. Отмечено, что в среде СКВ значение ММ вторичных смол находится на уровне контрольного эксперимента. При этом усредненная молекула менее ароматизирована, содержит большее количество насыщенных атомов углерода. Это подтверждает тот факт, что при СКВ замедляются реакции крекинга смол. В присутствии прекурсора (СКВ+Пр) реакции крекинга протекают интенсивнее. Отмечено увеличение фактора ароматичности до 51,8%, и содержания атомов углерода в насыщенных структурах. Во всех экспериментах во вторичных смолах количество атомов кислорода увеличивается по сравнению с исходными смолами.

При крекинге смол во вторичных молекулах асфальтенов наблюдаются следующие зависимости в ряду КЭ > СКВ > СКВ+Пр:

1. увеличивается фактор ароматичности и количество структурных блоков молекул;
2. снижается Н/С;
3. возрастает количество атомов азота, серы и кислорода в усредненной молекуле.

Методом РФА определены параметры макроструктуры асфальтенов крекинга смол (табл. 21). Результаты расчетов показывают общую тенденцию уменьшения параметров М и L_c в ряду КЭ>СКВ>СКВ+Пр. Аналогичная зависимость наблюдалась в работе [134]. Для параметра d_m наблюдается противоположная тенденция – его значения увеличиваются. Межслоевое расстояние в пачках (d_m) больше, чем у графита ($3,5\text{Å}$) во всех экспериментах за счет присутствия нафтеновых колец и алкильных заместителей, которые вызывают стерическое затруднение. Количество ароматических колец в слое, рассчитанное по данным РФА, ниже, чем полученное по СГА. Это может быть связано с тем, что не все ароматические кольца участвуют в структуре наноагрегата.

Таблица 21 – Средние структурные параметры молекул асфальтенов, образовавшихся при крекинге смол в различных условиях

Образец	$d_m, \text{Å}$	$d_r, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	М	$L_a, \text{Å}$	Na
КЭ	3,83	7,32	10,39	3,71	18,75	7,03
СКВ	3,83	8,20	9,83	3,56	20,39	7,64
СКВ+Пр	3,94	7,28	8,73	3,21	9,50	3,56

Кристаллиты в макроструктуре твердых продуктов (КЭ) сложены из образований средним диаметром $L_a = 11,75 \text{Å}$, ассоциированных в кристаллоподобные пачки из восьми ароматических слоев ($M=8,54$), общей толщиной $L_c = 26,42 \text{Å}$, при расстоянии между отдельными ароматическими слоями $d_m = 3,50 \text{Å}$ (табл. 22). У твердых продуктов,

выделенных из продуктов крекинга смол в среде СКВ среднее количество слоев в пачке (M), как и средняя толщина пачек (Lc) уменьшается по сравнению с термическим крекингом (КЭ). Расстояние между насыщенными фрагментами в структуре твёрдых продуктов СКВ крекинга увеличивается с 5,37 до 5,94 Å. Наблюдается увеличение среднего диаметра пачки. При добавлении прекурсора катализатора (СКВ+Пр) у твердых продуктов наблюдается снижение значения межслоевого расстояния до 3,46. Введение прекурсора существенно увеличивает среднюю толщину пачки до 34,75 и количество слоев в пачке.

Таблица 22 – Параметры макроструктуры твердых продуктов, полученных при крекинге смол в различных условиях

Образец	dm, Å	dr, Å	Lc, Å	M	La, Å	Na
КЭ	3,50	5,37	26,42	8,54	11,75	4,41
СКВ	3,50	5,94	23,42	7,70	16,45	6,17
СКВ+Пр	3,46	8,07	34,75	11,06	18,53	6,95

Вторичные смолы и асфальтены, образовавшиеся при крекинге смол в различных средах, проанализированы методом ИК-Фурье (FTIR) спектроскопии. В ИК-спектрах смол, полученных после крекинга смол, зарегистрированы полосы поглощения, соответствующие алифатическим, ароматическим, кислородсодержащим и сульфоксидным структурным фрагментам, различающихся интенсивностью (рис. 37).

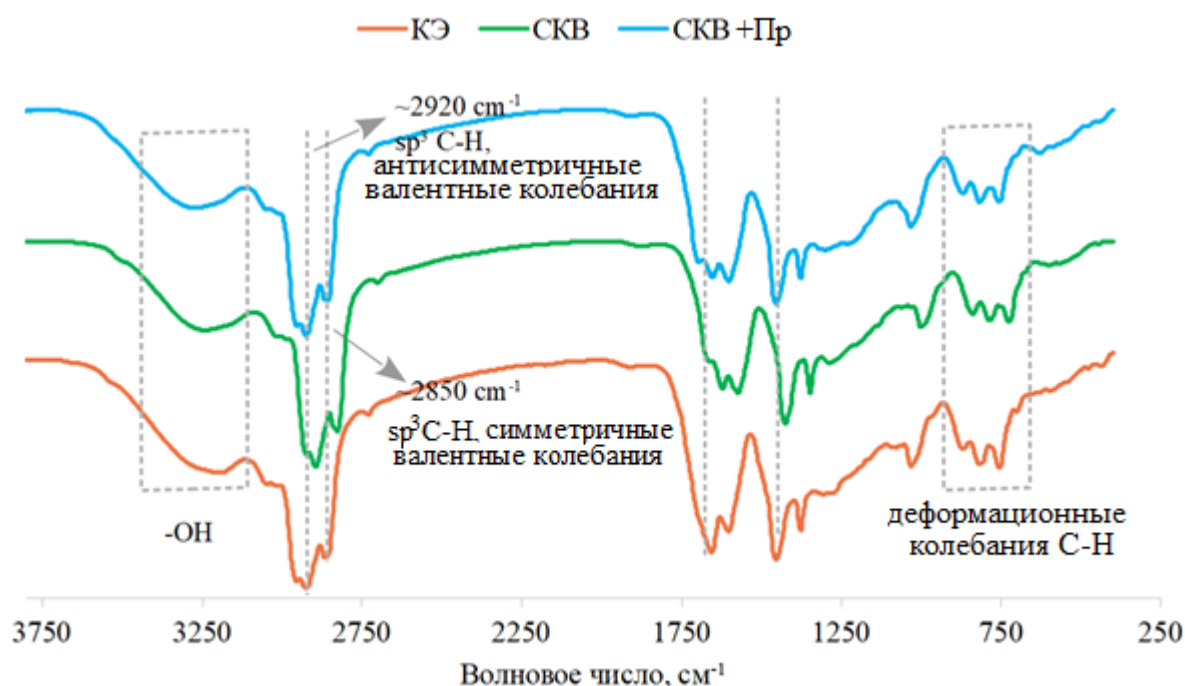


Рисунок 37 – ИК-спектры вторичных смол, образовавшихся при крекинге смол в различных условиях

Для количественной оценки различия в содержании структурных фрагментов в таблице 23 приведены нормированные оптические плотности некоторых полос поглощения. Содержание сульфоксидных структурных фрагментов (1030 см^{-1}) в КЭ

больше, чем в среде СКВ. Это объясняется большей деструкцией сульфоксидов вследствие выделения водорода. Во вторичных смолах, образовавшихся при крекинге в СКВ, содержание алкильных CH_3 и CH_2 - групп увеличивается незначительно, также для этих смол отмечено снижение оптической плотности в области $750\text{-}900\text{ см}^{-1}$ (ароматический триплет). Кроме того, увеличивается содержания сложноэфирных групп $\text{C}=\text{O}$ (1700 см^{-1}) по сравнению с КЭ.

Таблица 23 – Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для вторичных смол

Δ полосы поглощения (ν , см^{-1})	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
3048	0,40	0,35	0,32
2925	1,75	2,02	1,77
2856	0,97	1,10	0,96
2731	0,15	0,13	0,12
1700	-	0,48	0,61
1653	0,90	0,66	0,72
1603	0,70	0,70	0,76
1377	0,70	0,70	0,74
1306	0,46	0,49	0,53
1091	0,38	0,22	0,29
1031	0,44	0,31	0,40
870	0,28	0,25	0,26
810	0,44	0,28	0,29
750	0,34	0,28	0,29

ИК-спектры асфальтенов представлены на рисунке 38. Нормированные оптические плотности представлены в табл. 24. Интенсивность ароматического триплета $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$ и ПП 1600 см^{-1} в ИК-спектрах смол ниже, чем у асфальтенов. Валентные колебания алкильных заместителей характеризуют полосы поглощения при $\sim 1380\text{-}1465$ и $\sim 2925\text{-}2957\text{ см}^{-1}$, соответствующие CH_2 - и CH_3 -связям, и колебания ароматических связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$ характеризуют полосы поглощения при 1600 и $700\text{-}900\text{ см}^{-1}$, соответственно. Полоса поглощения, наблюдаемая в области $\sim 3100\text{-}3300\text{ см}^{-1}$ может относиться к валентным колебаниям $\text{O}-\text{H}$ группы. Следует отметить, что при отсутствии воды (КЭ) в области 1600 см^{-1} пик более интенсивный и соответствует полосам поглощения $-\text{C}=\text{C}-$ групп в ароматических углеводородах.

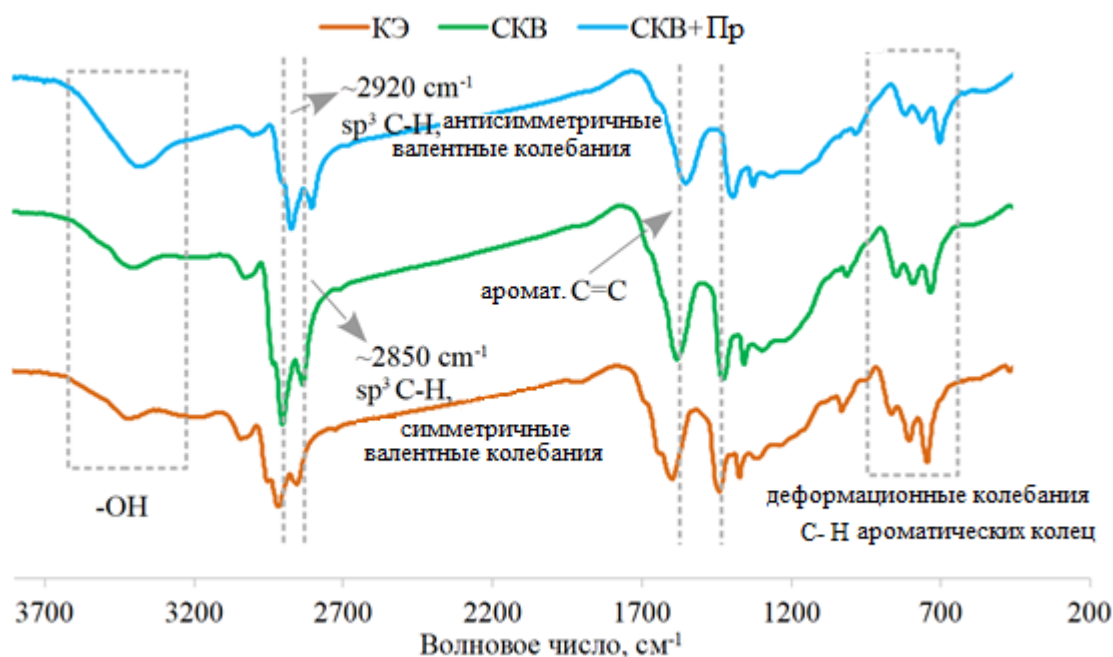


Рисунок 38 – ИК-спектры асфальтенов, образовавшихся при крекинге смол в различных условиях

Таблица 24 – Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для асфальтенов, выделенных из продуктов крекинга

Δ полосы поглощения (ν , cm^{-1})	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
3420	0,39	0,32	0,73
3045	0,55	0,37	0,48
2950	0,91	0,90	0,87
2918	1,14	1,34	1,31
2860	0,93	1,04	1,10
2730	0,48	0,44	0,56
1600	0,89	0,87	0,88
1375	0,89	0,91	0,91
1320	0,71	0,80	0,82
1240	0,60	0,74	0,79
1030	0,34	0,37	0,47
860	0,36	0,37	0,32
810	0,56	0,41	0,37
750	0,74	0,46	0,54

4.2 Характеристика продуктов превращения асфальтенов остатка усинской нефти в присутствии ацетилацетоната железа и без него

Материальный баланс и вещественный состав продуктов термического крекинга асфальтенов, в среде СКВ и СКВ+прекурсор катализатора (СКВ+Пр) представлен на рисунке 39. При термическом крекинге наблюдаем почти полную трансформацию

асфальтенов в твердые продукты (67% мас.) и смолы (21,8% мас.). Выход масел составляет 4% мас., а вторичных асфальтенов – 1,2% мас.

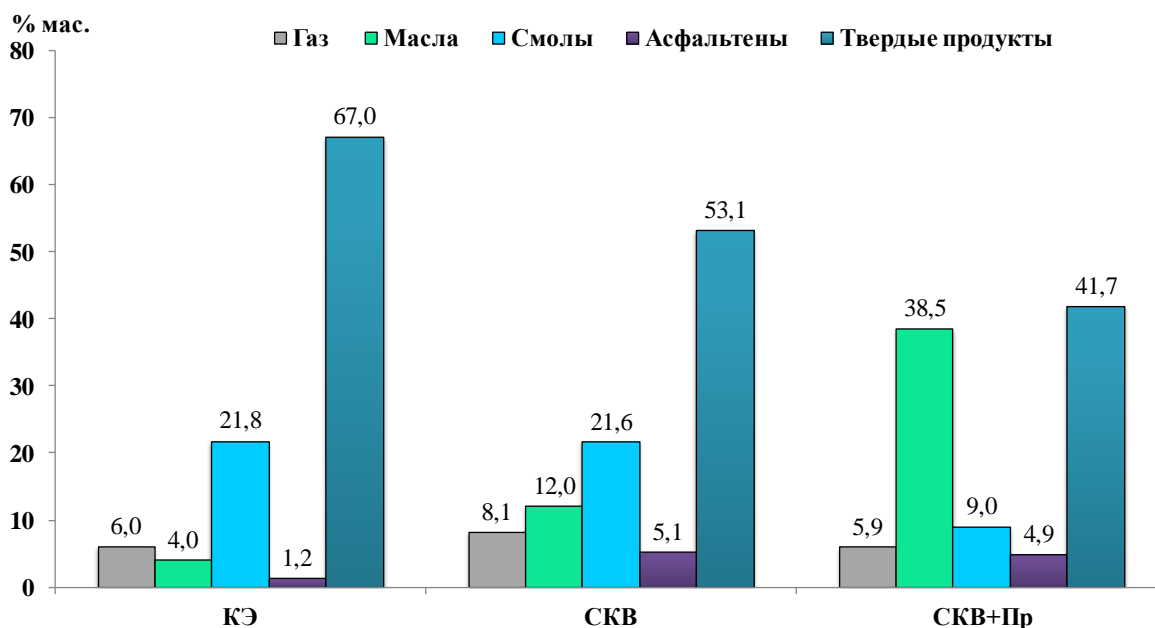


Рисунок 39 – Состав продуктов крекинга асфальтенов в различных условиях

Использование СКВ при крекинге асфальтенов улучшает эффективность процесса, в результате наблюдается замедление коксообразования (с 67 до 53% мас.). Содержание смол почти неизменно, но при этом выход низкомолекулярных компонентов (газ, масла) увеличивается в 2 раза. В среде СКВ асфальтены в первую очередь подвергаются реакциям крекинга и конденсации, в частности dealкилированию и ароматизации.

Проведение крекинга в среде СКВ+Пр 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 термическим крекингом. 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.

При расчете кинетических параметров реакций термических превращений асфальтенов (табл. 25) было установлено, что при термическом крекинге основными направлениями являются процессы уплотнения до твердых продуктов, о чем свидетельствует высокое значение константы k_{10} , и деструкции с образованием смол (k_8). Значения других констант находятся на уровне и являются низкими. Крекинг в среде СКВ способствует замедлению конденсации асфальтенов (k_{10} снижается практически в 2 раза) и приводит к смене направленности протекающих реакций: начинают ускоряться реакции

образования низкомолекулярных компонентов масел как при деструкции асфальтенов (k_6), так и смол (k_2).

Таблица 25 – Эффективные константы скоростей реакций термических превращений асфальтенов в различных условиях

Условия	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6	k_7	k_8	k_9	k_{10}
	Константы скоростей, $\cdot 10^{-2} \text{мин}^{-1}$									
КЭ	0,07	0,21	0,27	0,24	0,05	0,24	0,41	1,99	0,19	4,32
СКВ	0,07	0,51	0,24	0,24	0,05	0,34	0,41	1,99	0,20	2,72
СКВ+Пр	0,04	1,41	0,30	0,10	0,23	1,78	0,14	2,34	0,19	2,15

Использование прекурсора катализатора приводит к ускорению реакций крекинга асфальтенов с образованием масел (k_6) и смол (k_8), при этом вклад асфальтенов в газообразование k_9 остается небольшим. Кроме того, значение константы k_2 (образование масел из смол) увеличивается практически в 3 раза по сравнению с крекингом в СКВ и в 7 раз относительно КЭ. Это по всей видимости, является следствием воздействия радикалов водорода, образовавшихся при диссоциации воды на поверхности частиц оксида железа, на макрорадикалы асфальтенов. Вследствие чего исходные асфальтены и образовавшиеся при их крекинге смолы разрушаются с образованием компонентов меньшей молекулярной массы, а не участвуют в реакциях уплотнения до твердых продуктов, как при термическом крекинге. Таким образом, проведение крекинга асфальтенов в среде СКВ и СКВ+Пр приводит к снижению выхода твердых продуктов, а также способствует ускорению образования компонентов ценных светлых фракций.

Состав газообразных продуктов крекинга асфальтенов в пересчете на общий выход представлен в таблице 26. Основными компонентами газообразных продуктов является метан, оксиды углерода и алканы $C_2 - C_3$. Наличие оксидов углерода (CO и CO_2) в продуктах контрольного эксперимента связано с термическим разложением кислородсодержащих функциональных групп. 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. Введение каталитической добавки приводит к заметному увеличению выхода диоксида углерода, что объясняется окислительно-восстановительными процессами, вследствие которых кислород из решетки $\alpha-Fe_2O_3$ способствует разрыву связи $C-C$ и образует оксид углерода, который участвует в реакции конверсии водяного газа, в результате чего водород блокирует радикалы.

Таблица 26 – Состав газообразных продуктов крекинга асфальтенов

Компонент	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
H ₂	0,09	0,14	0,13
CH ₄	2,26	2,43	2,11
CO+CO ₂	0,27	1,16	0,76
C ₂ +C ₃	2,79	3,19	2,34
C ₄ +C ₅	0,49	1,16	0,55
Общий выход, % мас.	6,00	8,10	5,90

Из данных фракционного состава масел видно, что при крекинге в среде СКВ и СКВ+Пр содержание фракций н.к.-200°С и 200-360°С увеличивается по сравнению с термическим крекингом (табл. 27). Выход фракции, выкипающей при 200-360°С, в среде СКВ увеличивается с 2,28 до 4,80% мас., а при добавлении прекурсора катализатора до 16,0 % мас. Прирост светлых фракций в СКВ и СКВ+Пр обусловлен увеличением общего выхода масел (12,0 и 38,5% мас., соответственно). Это связано с протеканием реакций деалкилирования ароматических УВ и деструкции новообразованных высокомолекулярных компонентов с образованием легких компонентов, которые накапливаются в составе масел.

Таблица 27 – Фракционный состав масел крекинга асфальтенов остатка усинской нефти

Фракции	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
н.к.-200°С	0,01	0,93	2,25
200-360°С	2,28	4,80	16,00
>360°С	1,71	6,27	20,25

Групповой углеводородный состав масел представлен на рисунке 40. При крекинге в среде СКВ и СКВ+Пр происходит увеличение содержания насыщенных УВ. Прирост количества насыщенных УВ, вероятно, происходит за счет реакций деалкилирования ароматических УВ. За счет избыточного давления в системе при крекинге в среде СКВ более активно протекают реакции крекинга вследствие которых наблюдается образование олефиновых УВ, наличие которых подтверждено результатами ГХ/МС.

Содержание моноароматических и биароматических соединений сохраняется на одном уровне при термическом крекинге и крекинге в среде СКВ и увеличивается при крекинге СКВ+Пр. Содержание более конденсированных компонентов (три- и полиароматические) увеличивается при крекингах в среде СКВ.

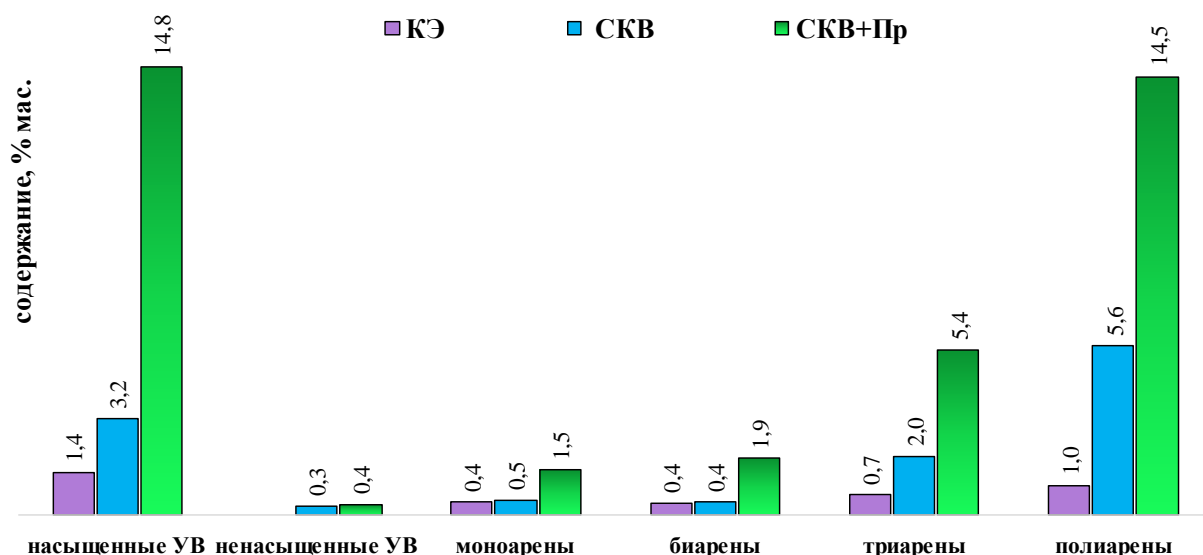


Рисунок 40 – Динамика изменения углеводородного состава масел крекинга асфальтенов

Для изучения направленности термических превращений асфальтенов в условиях СКВ методом ГХ-МС проанализирован индивидуальный состав насыщенных и ароматических УВ масел, выделенных из продуктов крекинга асфальтенов. Данные представлены в таблице 28, масс-хроматограммы – в приложении Б. Идентификация различных классов соединений проведена по их характеристичным ионам.

Таблица 28 – Содержание насыщенных, ароматических и серосодержащих соединений в маслах, выделенных из продуктов крекинга асфальтенов

Соединения	Содержание, % относительно суммы идентифицированных соединений		
	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
<i>n</i> -Алканы (m/z 57)	76,1	92,9	81,3
<i>n</i> -Алкены (m/z 55)	н.о.*	1,5	4,3
Циклогексаны (m/z 82, 83)	1,2	0,2	0,6
Моноарены (m/z 91, 105, 119)	2,7	н.о.*	0,8
Биарены (m/z 128, 142, 156, 170, 184)	2,7	0,3	н.о.*
Бифенилы (m/z 168, 182).	0,6	0,1	0,3
Флуорены (m/z 165, 179)	1,3	0,4	0,5
Триарены (m/z 178, 192, 206, 220, 234)	7,7	2,2	2,3
ПАУ (m/z 202, 216, 228, 252)	2,0	0,8	0,9
БТ(m/z 147,148, 161, 162, 175, 176)	0,5	н.о.*	н.о.*
ДБТ (m/z 184, 198, 212, 226),	4,8	1,0	2,5
Нафтодибензотиофены (m/z 234, 248)	0,4	0,1	0,4
Фталаты (m/z 149)	0,1	0,5	6,1

*н.о. – содержание не определено

Термический крекинг асфальтенов (КЭ). Насыщенные углеводороды (НУВ) термолизата представлены *n*-алканами (m/z 57) и цикланами (m/z 82, 83). Среди ароматических УВ (АУВ) идентифицированы голоядерные и алкилзамещенные соединения ряда бензола (m/z 91, 105, 119), нафталина (m/z 128, 142, 156, 170, 184), фенантрена (m/z

178, 192, 206, 220, 234), флуорантены и пирены (m/z 202, 216), хризен и трифенилен (m/z 228), бензопирены и перилен (m/z 252), а также флуорены (m/z 165, 179) и бифенилы (m/z 168, 182). Серосодержащие ароматические соединения (СС) представлены бензотиофенами (m/z 147, 148, 161, 162, 175, 176), дибензотиофенами (m/z 184, 198, 212, 226), нафтодибензотиофенами (m/z 234, 248).

Суммарное содержание насыщенных углеводородов, образовавшихся при КЭ, выше, чем содержание ароматических УВ и серосодержащих соединений (СС) в 4,5 и 13,6 раза соответственно. Насыщенные углеводороды представлены *n*-алканами и циклогексанами. Среди насыщенных УВ доминируют *n*-алканы. Источником *n*-алканов и *n*-алкенов могут быть длинные алкильные цепочки на периферии ароматического ядра асфальтенов или полиметиленовые цепочки, соединяющие фрагменты структурных блоков асфальтенов [171]. Гомологический ряд *n*-алканов образуют соединения с 14-36 атомами углерода в молекуле с максимумом в молекулярно-массовом распределении, приходящимся на *n*-C₁₆ (рис. 39а). Обращает на себя внимание, что суммарное содержание четных гомологов *n*-алканов в 2 раза превышает содержание нечетных. Изменения ММР *n*-алканов оценивали по соотношению содержания низко- (*n*-C₁₄ ÷ *n*-C₂₂) и высокомолекулярных (*n*-C₂₃ ÷ *n*-C₃₆) гомологов (нм/вм). Для данного термолизата значение нм/вм составляет величину равную 6,5, что свидетельствует о преобладании низкомолекулярных гомологов. Циклогексаны, образовавшиеся при крекинге асфальтенов, представлены гомологическим рядом соединений с 14-22 атомами углерода в молекуле с максимумом в ММР, приходящимся на циклогексан C₁₇. *n*-Алкены и циклические насыщенные УВ с 2-5 циклами в молекуле в этом термолизате не идентифицированы.

В термолизате КЭ ароматические УВ представлены моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклическими соединениями. Как видно из рисунка 41 крекинг асфальтенов сопровождается образованием моноароматических УВ, состав которых имеет высокую степень сходства с составом нефтяных моноаренов [172]. Моноарены термолизата асфальтенов представлены гомологическими сериями алкилзамещенных бензолов. *n*-Алкилбензолы (m/z 91) и метилалкилбензолы (m/z 105) образуют гомологические ряды соединений с числом атомов углерода в молекуле от 14 до 26. Среди метилалкилбензолов идентифицированы изомеры с мета-, пара- и орто-положениями метильной группы. Отнесение пиков на масс-фрагментограмме по характеристичному осколочному иону $m/z=119$ к определенным изомерам диметил-/этилалкилбензолов вызывает затруднения в связи с их большим количеством [173].

Среди биаренов в термолизате асфальтенов идентифицированы нафталин (m/z 128), все изомеры метил- (m/z 142), диметил- (m/z 156), триметил- (m/z 170) и

тетрамилнафталинов (m/z 184). Качественный состав ароматических УВ ряда нафталина термолизата асфальтенов аналогичен составу биаренов, содержащихся в нефтях [174]. Содержание голоядерного нафталина крайне низкое, в максимальном количестве содержатся триметилнафталины. Кроме соединений ряда нафталина присутствуют метил- и диметилбифенилы.

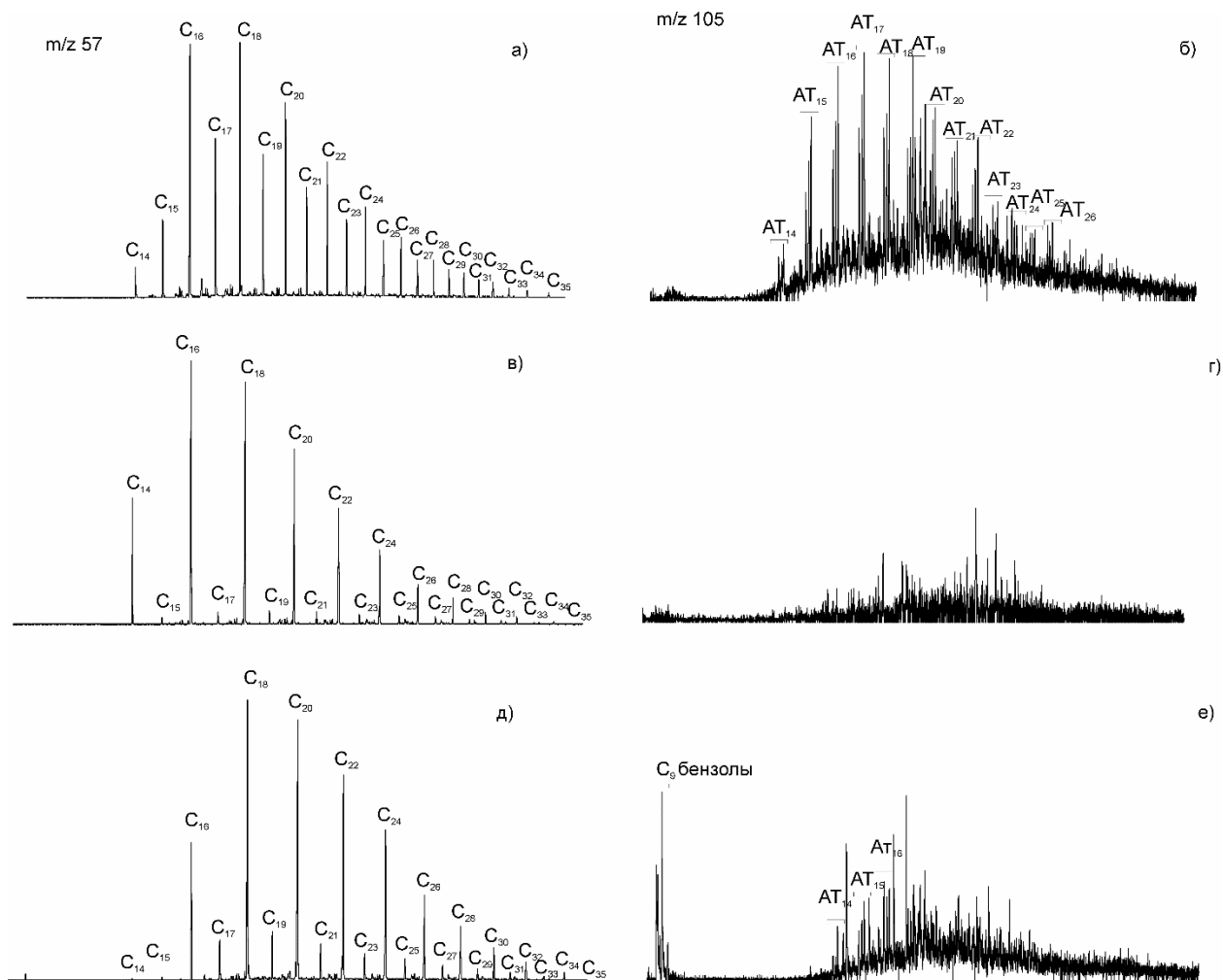


Рисунок 41 – Масс-фрагментограммы *n*-алканов (m/z 57) и метилалкилбензолов (АТ m/z 105) продуктов контрольного эксперимента (а, б), крекинга асфальтенов в СКВ (в, г) и крекинга асфальтенов в СКВ+Пр (д, е)

Триарены в продуктах представлены соединениями ряда фенантрена: фенантrenom (Ф) и антраценом (m/z 178), метилзамещенными фенантренами (МФ) и метилантраценом (m/z 192), а также ди- (ДМФ) (m/z 206), три- (ТМФ) (m/z 220), тетраметил- (ТеМФ) (m/z 234) фенантренами, среди которых преобладают ДМФ. По содержанию гомологи фенантренов располагаются в ряд: ДМФ > МФ > Ф > ТМФ > ТеМФ. Содержание МФ лишь незначительно уступает содержанию ДМФ. Кроме того, в термолизате присутствуют высокомолекулярные конденсированные полиароматические углеводороды (ПАУ) с четырьмя, пятью и шестью циклами. Их представителями являются пирены и флуорантены,

хризен, трифенилен, бензофлуорен, бензопирены, перилен, дибензохризен, дибензопирен. Как видно из таблицы 28 циклические ароматические УВ в термолизате асфальтенов КЭ по содержанию располагаются в ряд: три- (фенантрены) > би- (нафталины) > моно- (бензолы) > тетра- > пентаарены. Присутствие три- и полиаренов в продуктах крекинга может быть следствием деструкции полициклоароматического ядра асфальтенов.

Серосодержащие ароматические соединения в термолизате асфальтенов представлены бензотиофенами (БТ), дибензотиофенами (ДБТ) и нафтенодибензотиофенами. Среди метилалкил- и диметилалкилтиофенов идентифицированы в основном низкомолекулярные гомологи. Дибензотиофены представлены голоядерным ДБТ (m/z 184), метил- (m/z 198), диметил- (m/z 212), триметил- (m/z 226) и тетраметилзамещенными ДБТ (m/z 240). По содержанию гомологи ДБТ располагаются в ряд: диметил- > метил- > триметил- > голоядерный ДБТ >> тетраметил-ДБТ. В термолизате идентифицированы тетрациклические серосодержащие ароматические соединения – нафтодибензотиофены (m/z 234, 248). Среди сернистых соединений содержание ДБТ превышает содержание БТ и нафтенодибензотиофенов в 9,6 и 12 раза соответственно. Вероятно, данные соединения образуются в результате деструкции алифатического и нафтенового обрамления в структуре высокомолекулярных компонентов – полиароматических СС. Таким образом, показано, что качественный состав жидких продуктов, образующихся при крекинге асфальтенов, имеет большое сходство с составом нефтяных УВ. Следует отметить, что в составе масел остатка, углеводороды, в основном, представлены *n*-алканами.

Крекинг в среде СКВ. Углеводородный состав масел крекинга асфальтенов, проведенного в условиях СКВ, по качественным и количественным характеристикам отличается от состава масел КЭ. Следует отметить, что при крекинге асфальтенов в СКВ резко снижается относительное содержание ароматических УВ по сравнению с КЭ. В термолизате СКВ насыщенные УВ доминируют и их содержание превышает содержание ароматических УВ в 24,5 раза, а СС – в 84,6 раз, тогда, как в КЭ содержание насыщенных лишь в 4,5 раза выше, чем аренов, а СС – 13,5 раза. Этот факт свидетельствует о том, что при крекинге в СКВ механизм и глубина трансформации асфальтенов существенно отличается от направленности их термических превращений при термокрекинге.

В термолизате СКВ преобладающим классом соединений являются *n*-алканы. Их доля составляет 85,8% относительно суммы идентифицированных соединений в данном термолизате. Анализ данных по составу *n*-алканов свидетельствует о том, что при крекинге в СКВ увеличивается содержание высокомолекулярных гомологов по сравнению с низкомолекулярными. Соотношение нм/вм (C_{22}/C_{22+}) равно 4,9, тогда как в КЭ оно

составляет 6,5. Гомологический ряд *n*-алканов начинается с *n*-C₁₆, максимум в ММР сдвигается в сторону высокомолекулярных соединений и приходится на *n*-C₁₈ (рис. 41в). Также, как и в контрольном эксперименте, сохраняется преобладание четных гомологов, содержание которых превышает содержание нечетных в 25,3 раз. В термолизате СКВ определено содержание четных 1-алкенов C₁₈-C₂₆. На долю циклогексанов приходится 0,2% отн. суммы идентифицированных соединений.

В отличие от контрольного эксперимента в термолизате СКВ отсутствуют алкилзамещенные бензолы (рис. 41г). Среди нафталинов идентифицированы только C₃-C₄ нафталины, содержание которых крайне низкое, а C₀-C₂ нафталины отсутствуют. Среди ароматических УВ в термолизате СКВ преобладают триарены. Хотя следует отметить, что в термолизате СКВ образуется меньше фенантронов и тетрааренов в 4,3 и 3,1 раза соответственно, чем этих соединений в КЭ. Среди гомологов фенантронов при СКВ образуется меньше и Ф и ТМФ, чем в КЭ, хотя соотношения МФ : ДМФ = 1 : 1 сохраняется в обоих термолизатах. По содержанию фенантроны располагаются в ряд: МФ = ДМФ > ТМФ > Ф > ТеМФ. Также, как и в КЭ в термолизате СКВ идентифицированы антрацен и метилантрацен. Среди ПАУ в термолизате СКВ преобладают – пирены и флуорантены. Содержание ПАУ в 2,8 раза меньше, чем триаренов. Пентаарены– бензопирены и перилен не идентифицированы.

В термолизате СКВ определено содержание ДБТ и нафтеноДБТ, а бензотиофены отсутствуют. Уменьшение значения соотношения триарены/ДБТ (2,2) в термолизате СКВ по сравнению с КЭ (1,6) свидетельствует об увеличении количества ДБТ, что обусловлено более глубокой деструкцией молекул асфальтенов. Идентифицированы фталаты (m/z 149) и эфиры алифатических кислот по (m/z 74) и (m/z 102), что указывает на возможность образования кислот в условиях крекинга в среде СКВ.

Крекинг в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора. Введение катализатора в реакционную систему в среде СКВ (СКВ+Пр) приводит к увеличению выхода масел в термолизате, а также к снижению содержания насыщенных углеводородов и сернистых соединений и к увеличению содержания ароматических УВ. В термолизате СКВ+Пр насыщенные УВ доминируют, их относительное содержание превышает содержание аренов в 17,1, а не в 24,5 раза, как при СКВ. Соотношение насыщенные УВ и СС достигает значения 28,2, тогда как при крекинге в СКВ оно составляет величину равную 84,6 раз.

Состав *n*-алканов в термолизате СКВ+Пр сопоставим с их составом в термолизате СКВ без прекурсора катализатора. Присутствие катализатора не оказывает существенного влияния на соотношение нм/вм (C₂₂/C₂₂₊), оно имеет значение равное 4,6, которое

сопоставимо с таковым для СКВ. Гомологический ряд *n*-алканов также начинается с *n*-C₁₆, а максимум в ММР приходится на *n*-C₁₈ (рис. 41д). Среди *n*-алканов также как и в термолизате СКВ сохраняется преобладание четных гомологов, их содержание превышает содержание нечетных в 10,8 раз. В присутствии прекурсора катализатора образуется гораздо больше четных 1-алкенов, чем в СКВ.

В отличие от состава термолизата, полученного в среде СКВ в термолизате СКВ+Пр идентифицировано незначительное количество *n*-алкилбензолов C₉-C₁₀ и метилалкилбензолов C₁₆-C₁₈ (рис. 41е), что свидетельствует о влиянии прекурсора катализатора на протекание вторичных реакций деалкилирования и деструкции. Присутствие алкилзамещенных биаренов в термолизате СКВ+Пр не установлено. Так же в этом термолизате, как и при крекинге в СКВ содержатся триарены. Распределение гомологов фенантронов в СКВ+Пр отличается от таковых для остальных термолизатов. Суммарное содержание фенантронов (12,5%) в этом термолизате сопоставимо с таковым при термокрекинге (13,0 %), но больше, чем при СКВ в 4 раза. В присутствии прекурсора катализатора голаядерного фенантрена образуется больше по сравнению с термолизатом в СКВ. Распределение гомологов фенантронов по содержанию (ТМФ > ДМФ > Ф > МФ > ТеМФ) в термолизате СКВ+Пр отличается от таковых в КЭ и СКВ термолизатах, что свидетельствует о влиянии прекурсора катализатора на направленность термических превращений асфальтенов. При крекинге асфальтенов в СКВ+Пр образуется больше фталатов и ПАУ, чем в термолизате СКВ. Среди ПАУ в этом термолизате доминируют арены с 5 циклами в молекуле по сравнению тетрааренами. Среди СС идентифицированы только нафтобензотиофен, алкилзамещенные БТ и ДБТ не идентифицированы.

При термическом воздействии усредненные молекулы асфальтенов подвергаются деструкции, что приводит к изменению их структурных характеристик. В таблице 29 приведены структурно-групповые характеристики исходных асфальтенов и полученных из них смол и вторичных асфальтенов. Смолы контрольного эксперимента имеют усредненную молекулярную массу 385 а.е.м. и отношение Н/С около 1,05. Крекинг в среде СКВ и СКВ+Пр 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 и 1,13 для смол, полученных в среде СКВ+Пр. Количество структурных блоков *m_a* в полученных образцах смол меняется в пределах 1,1–1,4. При крекинге в среде СКВ и СКВ+Пр в усредненной молекуле увеличивается содержание атомов кислорода до 6,3 и 3,0 соответственно, тогда как в контрольном эксперименте это значение равняется 2,0, количество атомов серы и азота остается на уровне КЭ.

Вторичные асфальтены КЭ характеризуются низкой молекулярной массой и отношением Н/С. Количество структурных блоков снижается на 0,4, по сравнению с исходными асфальтенами. В усредненной молекуле увеличивается содержание кислорода и сокращается количество атомов серы и азота. В среде СКВ ММ молекул вторичных асфальтенов резко снижается до 490 а.е.м., при этом наблюдается незначительное снижение фактора ароматичности. Количество структурных блоков уменьшилось в 2 раза, до 1,7. Снижение атомов серы во вторичных молекулах асфальтенов во всех экспериментах в среде СКВ косвенно указывает о протекающих реакциях гидрирования. Для вторичных смол, образующихся из асфальтенов, наблюдается схожая зависимость, как и в случае асфальтенов: при крекинге в СКВ фактор ароматичности снижается по сравнению с КЭ, а с прекурсором увеличивается.

Таблица 29 – Структурно-групповые характеристики исходных и вторичных асфальтенов

Параметры	Исходные асф.	Продукты крекинга асфальтенов					
		Смолы			Вторичные асфальтены		
		КЭ	СКВ	СКВ+Пр	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
Средняя молекулярная масса, а.е.м.							
	2280	385	360	348	1365	490	606
Число атомов в усредненной молекуле:							
С	162,3	25,6	18,5	21,5	93,3	28,6	36,7
Н	189,8	26,8	20,1	24,4	85,5	27,0	34,2
N	2,1	0,6	0,5	0,6	1,9	1,0	1,2
S	2,4	0,3	0,2	0,3	1,6	0,4	0,5
O	2,1	2,0	6,3	3,0	5,1	5,7	6,2
Н/С	1,17	1,05	1,09	1,13	0,92	0,94	0,93
Доля атомов углерода в ароматических структурных фрагментах							
f _a	34,5	35,6	24,2	46,1	77,6	57,9	58,2
Среднее число блоков в молекуле							
m _a	3,9	1,3	1,1	1,4	3,5	1,7	2,0
Кольцевой состав:							
K _o	40,2	8,1	5,1	4,5	14,1	6,2	8,1
K _a	13,9	2,2	1,3	2,4	14,1	4,4	5,6
K _{нас}	26,3	5,9	3,8	2,1	-	1,8	2,5
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле:							
C _a	56,1	9,1	4,5	9,9	72,4	16,6	21,4
C _н	97,4	15,2	12,2	8,6	-	7,3	10,5
C _п	8,9	1,3	1,8	3,0	20,9	4,7	4,9
C _α	17,7	4,6	2,1	4,4	12,6	5,3	8,7

Параметры макроструктуры вторичных асфальтенов рассчитанные по данным РФА представлены в таблице 30. Исходные асфальтены, выделенные из остатка имеют средний диаметр пачки (L_a) около 16,64 Å и число ароматических ядер в слое (N_a) равное 6,24.

Средняя толщина пачки (L_c) составляет около 17,47 Å, а количество слоёв в пачках (M) около 5,89. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (dr) составляет 5,79 Å.

Таблица 30 – Средние структурные параметры исходных и вторичных асфальтенов

Образец	$dm, \text{Å}$	$dr, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$La, \text{Å}$	Na
Исх.	3,57	5,79	17,47	5,89	16,64	6,24
КЭ	3,56	5,54	16,78	5,72	15,97	5,98
СКВ	3,52	5,37	11,17	4,17	17,09	6,41
СКВ+Пр	3,42	5,05	13,38	4,92	21,68	8,13

Вторичные асфальтены КЭ и СКВ имеют меньшее значение толщины пачки L_c , чем исходные асфальтены. Данные значения уменьшаются в ряду Исх>КЭ>СКВ. Для СКВ значение толщины пачки составляет $L_c = 11,17 \text{ Å}$. Увеличение среднего диаметра ароматических слоев (La) в ряду Исх<КЭ<СКВ может указывать на процессы ароматизации полициклических нафтеноароматических структурных фрагментов молекул.

Расстояние между ароматическими слоями dm и насыщенными фрагментами dr во вторичных асфальтенах сокращается в ряду Исх>КЭ>СКВ. Заметное сокращение расстояния между ароматическими слоями dm и насыщенными фрагментами dr для образца СКВ может указывать на то, что в полученных структурах меньше насыщенных фрагментов. Что согласуется с увеличением диаметра ароматических слоев (La) и так же объясняется ароматизацией нафтеновых структурных фрагментов молекул.

Крекинг асфальтенов приводит к образованию большого количества нерастворимых в хлороформе твердых продуктов (карбены, карбоиды, кокс), доля которых в термолизате может достигать 67% мас. и более. Параметры макроструктуры нерастворимых в хлороформе твердых продуктов крекинга асфальтенов рассчитанных по данным РФА представлены в таблице 31.

Таблица 31 – Параметры макроструктуры твердых продуктов, образующихся при крекинге асфальтенов в различных условиях

Образец	$dm, \text{Å}$	$dr, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$La, \text{Å}$	Na
КЭ	3,48	5,53	25,72	8,39	16,18	6,07
СКВ	3,48	6,10	27,52	8,90	18,63	6,99
СКВ+Пр	3,46	5,09	30,60	9,84	15,37	5,76

Твердые продукты в отличие от исходных и вторичных асфальтенов, характеризуются меньшим значением среднего расстояния между ароматическими слоями (dm), но большим количеством средних слоёв в пачке (M) и расстоянием между насыщенными структурами (dr). Твердые продукты, полученные при конверсии асфальтенов в СКВ, в сравнении с КЭ характеризуются более высокими значениями dr , La ,

Лс. Это указывает на то, что СКВ влияет не только на выход твердых продуктов, но и на их механизм их образования.

Особенности макроструктуры твердых продуктов (КЭ) и СКВ возможно объяснить деструкцией периферийных алкильных заместителей и мостиков, соединяющих структурные блоки асфальтенов. Одновременно при термолизе протекает ароматизация нафтеновых структурных фрагментов и конденсация структурных блоков.

Инфракрасные спектры преобразования Фурье (FTIR) исходных и вторичных асфальтенов представлены на рисунке 42. На приведенных спектрах присутствуют одинаковые полосы поглощения, различающиеся интенсивностью. Нормированные оптические плотности ($\Delta = D_v/D_{1460}$) представлены в таблице 32.

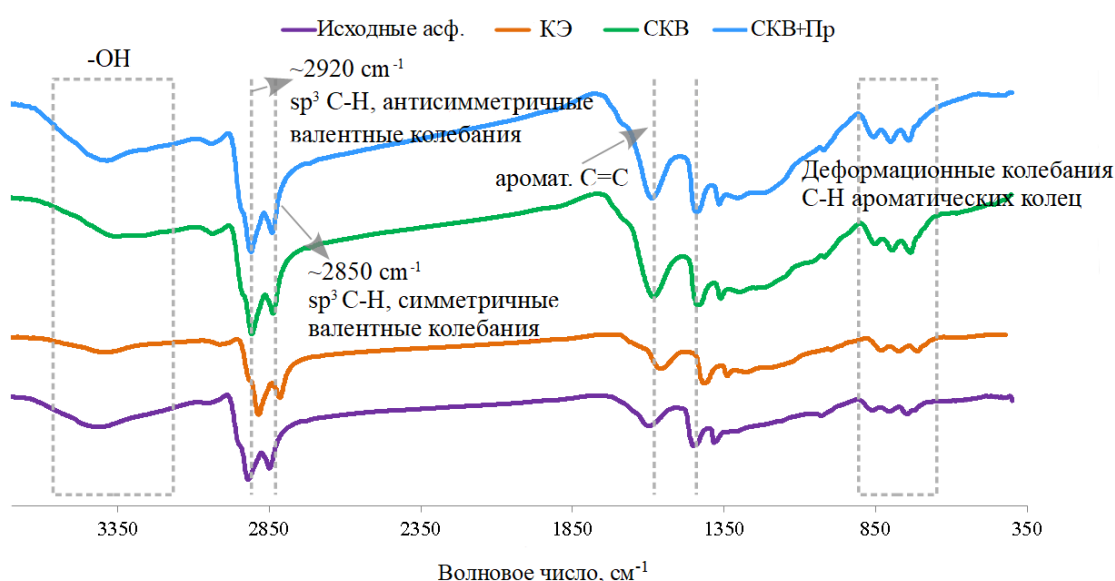


Рисунок 42 – ИК-спектры исходных и вторичных асфальтенов

Два интенсивных пика в области поглощения ~ 2920 и 2854 см^{-1} свидетельствуют о наличии валентных колебаний CH_2 - и CH_3 - групп, интенсивность этих полос поглощения снижается при термолизе 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 О–Н. Пик, наблюдаемый в области $\sim 1680 \text{ см}^{-1}$, был отнесен к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ и COOH , интенсивность этой полосы возрастает при термолизе 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 SO . Область $750\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям CH -ароматических колец, интенсивность ароматического триплета заметно больше в асфальтенах, выделенных из продуктов крекинга в среде СКВ, что свидетельствует о

протекании процессов с образованием конденсированных структур. Снижение интенсивности ПП, относящихся к группам CH_2 - и CH_3 - и увеличение интенсивности ПП, относящихся к ароматическим структурам указывает на то, что деструкция насыщенных структур исходных асфальтенов в среде СКВ протекает более интенсивно, чем без воды.

Таблица 32 – Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для исходных и вторичных асфальтенов

Δ полосы поглощения (ν , cm^{-1})	Исходные	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
3400	0,61	0,33	0,30	0,46
3051	-	0,19	0,28	0,33
2920	1,89	1,82	1,48	1,73
2853	1,57	1,36	1,13	1,32
1601	0,58	0,67	0,89	0,82
1376	0,90	0,83	0,92	0,89
1317	0,69	0,74	0,83	0,82
1032	0,38	0,29	0,47	0,38
870	0,27	0,32	0,36	0,28
810	0,29	0,32	0,41	0,31
750	0,34	0,31	0,43	0,30

ИК-спектры смол представлены на рисунке 43. Нормированные оптические плотности представлены в таблице 33.

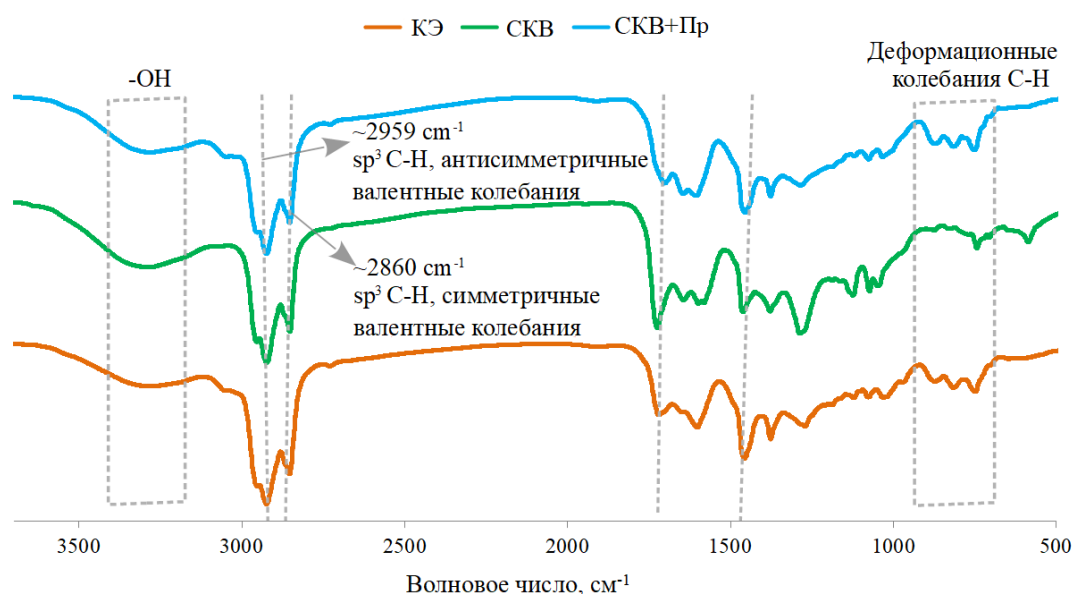


Рисунок 43 – ИК-спектры смол, полученных после крекинга асфальтенов

Интенсивность ароматического триплета и ПП 1600 cm^{-1} в ИК-спектрах смол ниже, чем у асфальтенов. Полоса поглощения в области, относящейся к кислородсодержащим соединениям $\sim 1728 \text{ cm}^{-1}$ (карбонильные, эфирные и сложноэфирные группы) возрастает в смолах, выделенных из продуктов полученных в среде СКВ, в асфальтенах данная ПП не наблюдается. Интенсивность этой ПП в смолах, полученных в присутствии

сверхкритической воды, выше в несколько раз, чем в смолах, полученных без воды, что объясняется протеканием радикальных окислительно-восстановительных процессов с участием СКВ. Пики в области 2800–3000 см⁻¹ (валентные колебания СН₂- и СН₃- групп) в ИК-спектрах смол более интенсивны, чем в асфальтенах.

Таблица 33 – Нормированные оптические плотности полос поглощения Δ для смол, выделенных из продуктов крекинга асфальтенов

Δ полосы поглощения (ν, см⁻¹)	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
3068	0,299	0,155	0,397
2959	1,574	2,264	1,381
2929	2,248	2,264	2,090
2860	1,275	1,254	1,179
1728	0,497	3,293	0,170
1600	0,612	0,380	0,770
1380	0,749	0,710	0,787
1286	-	2,725	0,659
1275	0,601	2,775	-
1123	0,350	1,612	0,389
1073	0,348	1,373	0,416
1040	0,350	0,460	0,399
961	0,237	0,338	-
743	0,306	0,685	0,343
705	0,129	0,284	0,120

4.2.1 Крекинг асфальтенов в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната и оксидов железа

Анализ открытых литературных источников показал, что отсутствуют данные о применении ацетилацетоната железа (III) в качестве прекурсора катализатора в СКВ, но есть данные об использовании в качестве катализатора оксидов железа [167, 101]. На рисунке 43 представлен материальный баланс и вещественный состав продуктов термического крекинга асфальтенов в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната и оксидов железа (гематит). В данной работе использовали наночастицы оксида железа (α-Fe₂O₃, гематит), полученные отжигом нано-порошка Fe₃O₄ (магнетит).

Использование оксидов железа приводит к интенсивному протеканию реакций конденсации асфальтенов с образованием твердых продуктов, их выход составляет 49,3% мас. Также протекают реакции деструкции с образованием смол и низкомолекулярных компонентов – масел и газа. Установлено, что применение ацетилацетоната железа при крекинге асфальтенов улучшает эффективность процесса, в результате наблюдается замедление газо- и коксообразования, выход твердых продуктов снизился в 1,2 раза.

Проведенные нами исследования показывают преимущество использования ацетилацетоната железа по сравнению с оксидами железа.

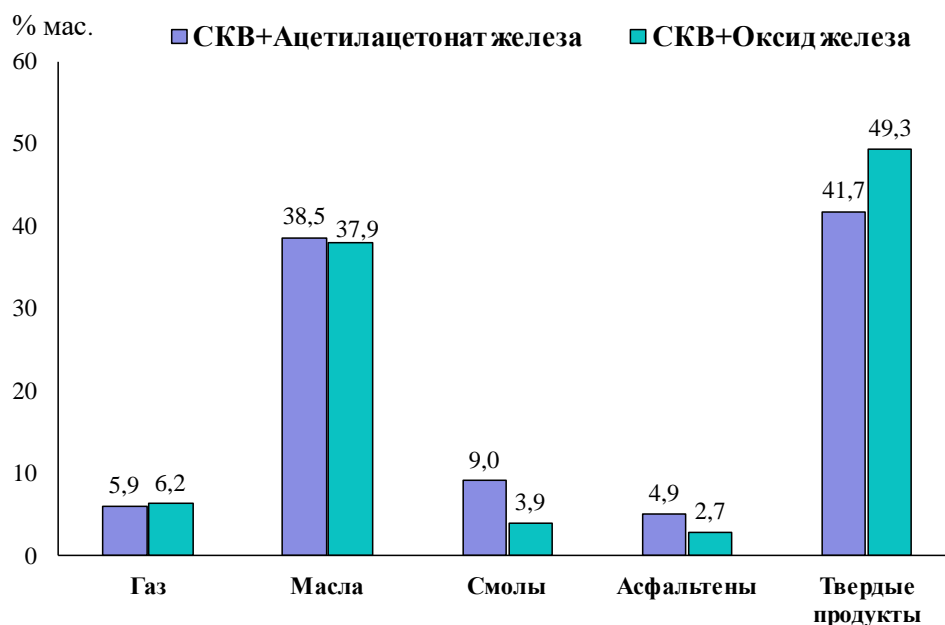


Рисунок 44 – Состав продуктов крекинга асфальтенов в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа и оксидов железа (450°С, 60 мин)

4.3 Анализ твердых продуктов крекинга смол и асфальтенов

Образцы твердых продуктов (ТП), образующиеся при крекинге смол и асфальтенов в различных условиях, были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для определения морфологии. Микрофотографии репрезентативной морфологии представлены на рисунке 45.

Морфология твердых продуктов в зависимости от условий крекинга значительно отличается. При крекинге смол и асфальтенов в отсутствие воды (КЭ) ТП характеризуются плотной структурой и «шероховатой» поверхностью без пор (рис. 45а, d). Образцы ТП, полученные в условиях СКВ, демонстрируют пористую структуру, отличную от образцов без воды (45b, e, c, f). Средний диаметром пор и пузырьков 20 – 50 μm . При этом внутри поры имеют гладкую поверхность. Присутствие пустот в структурах можно объяснить инверсией фаз высокомолекулярных соединений, как предположили в работе [175]. Во время инверсии фаз дисперсная фаза (твердый продукт) превращается в непрерывную фазу. В результате инверсия фаз приводит к образованию непрерывной фазы кокса с диспергированной в ней водой или маслом.

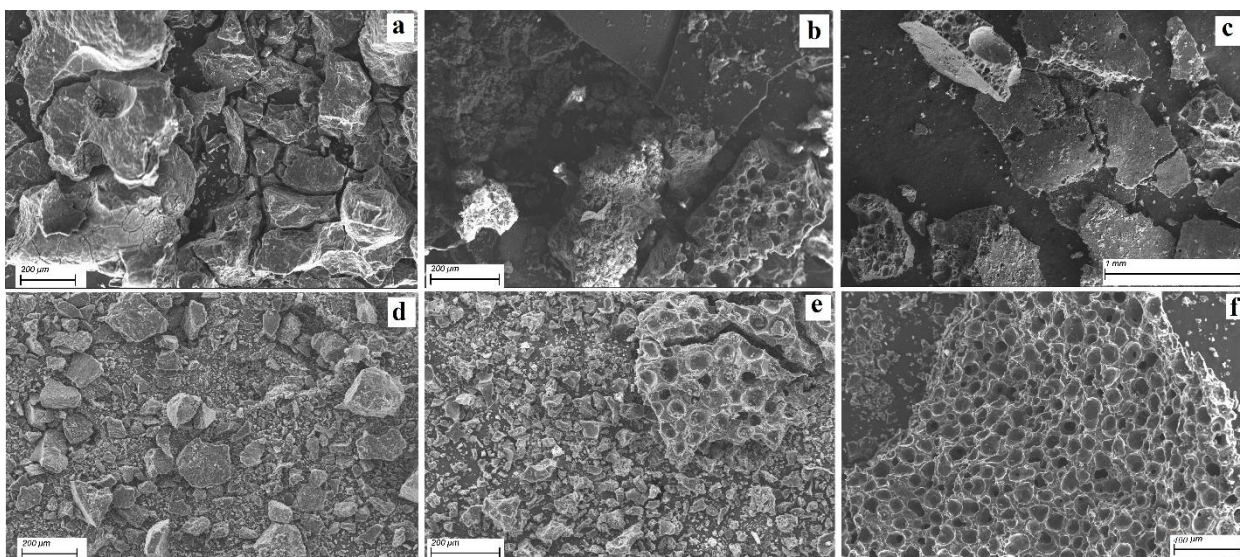
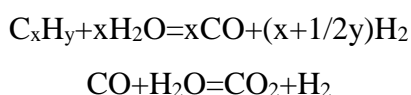


Рисунок 45 – Электронные микрофотографии твердых продуктов крекинга смол и асфальтенов: *a*–твердые продукты крекинга смол (КЭ); *b*–твердые продукты крекинга смол (СКВ); *c*–твердые продукты крекинга смол (СКВ+Пр); *d*–твердые продукты крекинга асфальтенов (КЭ); *e*–твердые продукты крекинга асфальтенов (СКВ); *f*–твердые продукты крекинга асфальтенов (СКВ+Пр)

Такая ситуация может быть возможна, если образуется вторичная фаза, богатая тяжелыми компонентами, из-за экстракции легких компонентов в условиях СКВ. Образование пузырьков газа также может объяснить пористые структуры из-за высвобождения летучих компонентов во время термического крекинга. СКВ обладает хорошими растворяющими и диспергирующими свойствами, благодаря которым обеспечивается доступность воды не только на поверхности сырья. СКВ при данных условиях может участвовать в реакциях с образованием газообразных продуктов [176]:



Образовавшийся водород в свою очередь может препятствовать рекомбинации макрорадикалов, что сказывается на уменьшении выхода твердых продуктов.

Из распределения частиц по размерам следует, что в макроструктуре твердых продуктов КЭ, главным образом, преобладают нанонагрегаты размером 1–40 мкм, с максимальным содержанием частиц 0–20 мкм (рис. 46). В СКВ преобладают частицы размером 0–60 мкм.

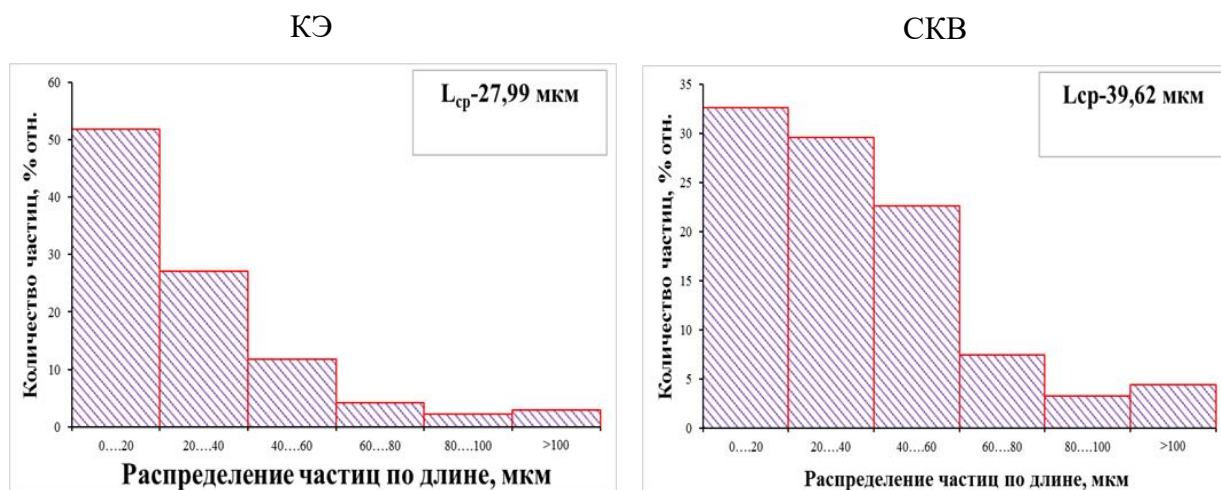


Рисунок 46 – Распределения частиц твердых продуктов, выделенных из асфальтенов, по размерам

На рисунке 47 представлены данные термогравиметрического анализа твердых продуктов.

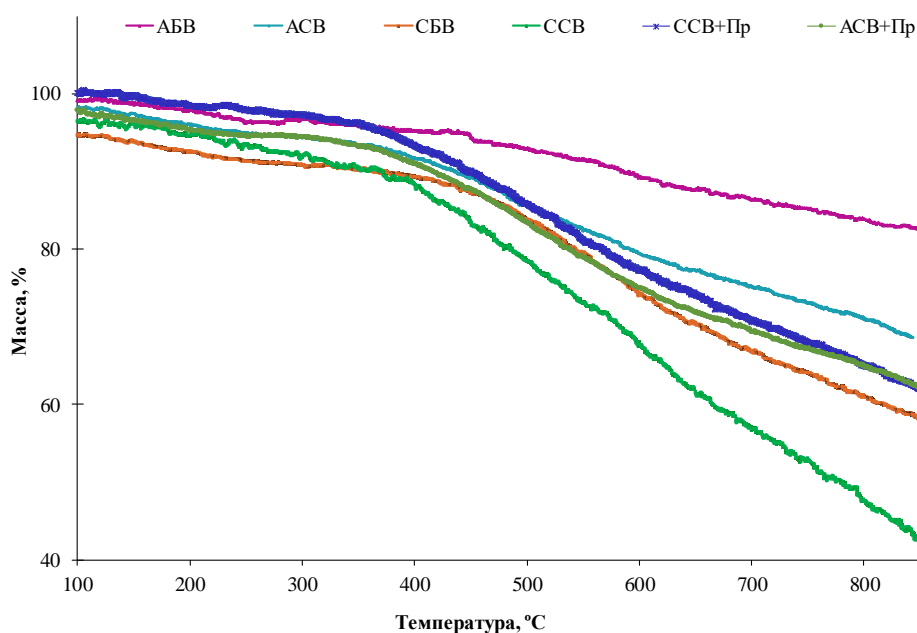


Рисунок 47 – Термогравиметрический анализ твердых продуктов крекинга: СБВ–крекинг смол без воды; ССВ–крекинг смол в среде СКВ; ССВ+Пр–крекинг смол в среде СКВ+Пр; АБВ–крекинг асфальтенов без воды; АСВ–крекинг асфальтенов в среде СКВ; АСВ+Пр–крекинг асфальтенов в среде СКВ+Пр

По данным анализа твёрдые продукты, полученные при крекинге в среде СКВ, характеризуются более интенсивной динамикой потери массы образца и меньшим остатком при конечной температуре. Это подтверждает наличие большего количества низкомолекулярных структур в твёрдых продуктах, полученных в среде СКВ, чем без воды, которые активно разрушаются в ходе анализа при температуре выше 400°C.

4.4 Роль воды в процессе конверсии асфальтенов в среде СКВ

Для исследования водорододонорных способностей СКВ был проведен дополнительный эксперимент по крекингу асфальтенов, выделенных из остатка усинской нефти, в сверхкритическом оксиде дейтерия (D_2O) в тех же рабочих условиях. Продукты крекинга асфальтенов в СК- D_2O – вторичные асфальтены, смолы и масла проанализированы методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры представлены на рис. 48.

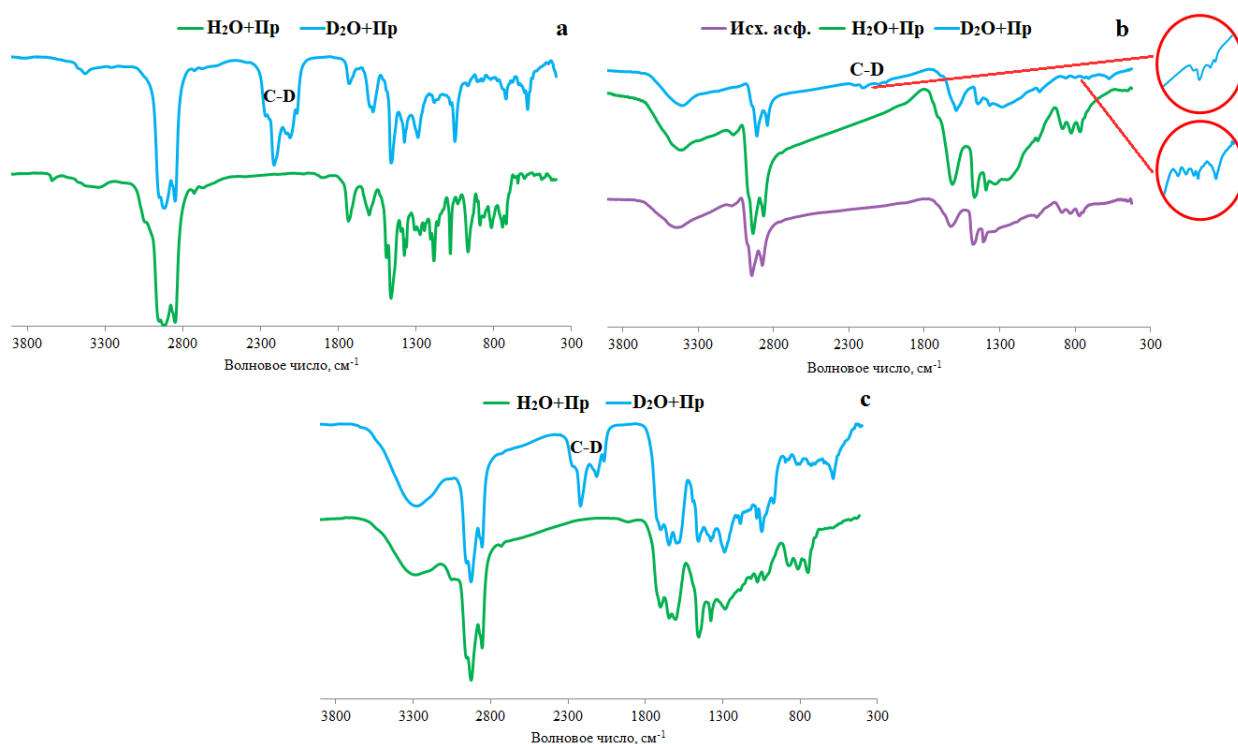


Рисунок 48 – ИК-спектры продуктов крекинга асфальтенов в среде СК- D_2O : а – масла, б – асфальтены, с – смолы

Поскольку дейтерий по сравнению с атомом водорода имеет более высокую атомную массу, то в ИК-спектрах ожидается значительное смещение положений полос поглощения. По литературным данным валентная связь C-D алканов ожидается между 2081 и 2263 см^{-1} . Это хорошо согласуется с экспериментальными данными. На ИК-спектрах асфальтенов, смол и масел отчётливо видна появившаяся полоса C-D. Таким образом, установлено, что СКВ участвует в процессах преобразования в качестве донора водорода. Следовательно, вода выступает не только в качестве среды, но и как реагент (действует как донор водорода).

Предполагаемый механизм. Предполагаемая схема преобразования асфальтенов в среде СКВ представлена на рисунке 49. В сверхкритической воде преобладают свободнорадикальные процессы. Образование радикалов может происходить вследствие гомолитического распада молекул воды либо термического крекинга УВ. Далее происходит

развитие цепи с участием молекул воды с образованием гидроксильных радикалов. Применение прекурсора позволяет вовлекать воду как химический агент за счет ее участия в каталитическом цикле. Катализатор частично восстанавливается УВ сырья с потерей решеточного кислорода, а затем реокисляется водой с образованием водорода. Оксид углерода образующийся в результате окисления УВ решеточным кислородом катализатора далее может взаимодействовать с водой по реакции водяного газа также приводя к образованию водорода.

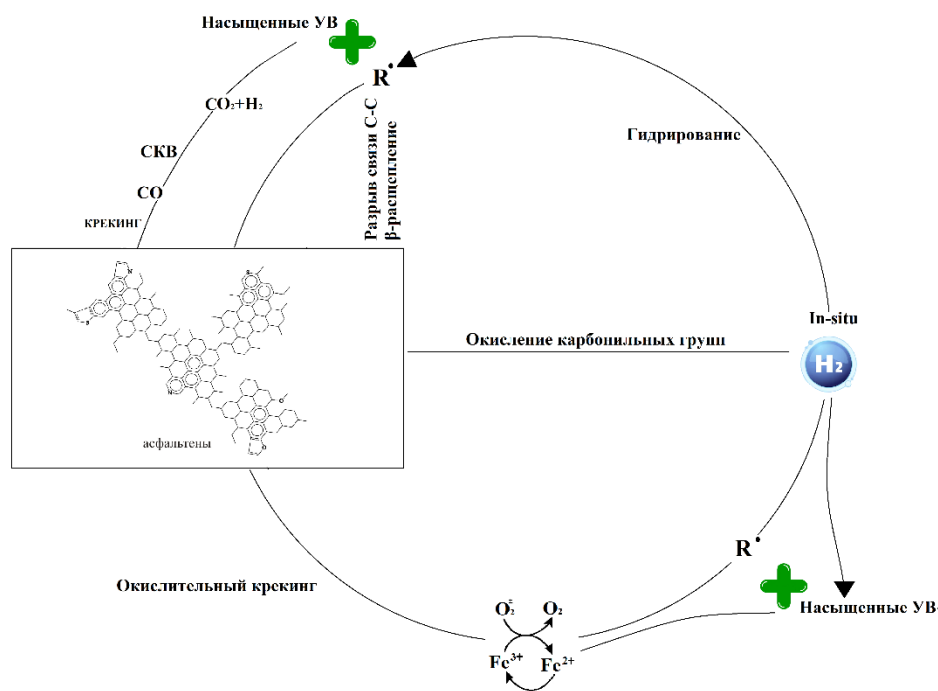


Рисунок 49 – Предполагаемая схема преобразования асфальтенов в среде СКВ

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показывают положительное влияние сверхкритической воды на конверсию смол и асфальтенов. Показано, что использование СКВ при крекинге смол и асфальтенов позволяет снизить выход твердых продуктов и увеличить выход мальтенов. Крекинг асфальтенов в среде СКВ в присутствии прекурсора позволяет существенно изменить состав получаемых продуктов, суммарный выход насыщенных и ароматических углеводородов увеличивается более чем в 9,5 раз, а выход твёрдых продуктов снижается более чем в 1,5 раза в сравнении с КЭ. Это объясняется преобладанием процессов деструкции высокомолекулярных компонентов над процессами поликонденсации, что подтверждается данными структурно-группового анализа смол и вторичных асфальтенов. В структурных блоках смол и вторичных асфальтенов, полученных при крекинге в среде СКВ, увеличивается содержание атомов кислорода, что подтверждается ИК-спектроскопией и сокращается количество атомов серы и азота.

Среднее число структурных блоков уменьшается в среде СКВ, как и значение усредненной молекулярной массы.

Характеристика твёрдых продуктов включала рентгенодифракционный анализ, сканирующую электронную микроскопию, термогравиметрический анализ. Из полученных данных установлено, что твёрдые продукты, полученные в условиях сверхкритической воды, существенно отличаются от продуктов, полученных без воды, как количественно, так и качественно. Проведение крекинга в среде СКВ влияет на увеличение расстояния между насыщенными фрагментами молекул (d_f), в структуре твёрдых продуктов крекинга. По данным сканирующей электронной микроскопии, полученные в среде СКВ твердые продукты, имеют пористую поверхность. По данным термического анализа твёрдые продукты, полученные при крекинге в среде СКВ, характеризуются более интенсивной динамикой потери массы образца и меньшим остатком при конечной температуре.

Методом ИК-спектроскопии установлено, что СКВ участвует в процессах преобразования асфальтенов остатка тяжелой нефти в качестве донора водорода. Полосы поглощения в ИК- спектрах масел, смол и вторичных асфальтенов в области $2050\text{--}2263\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связей C-D в насыщенных структурах. В ИК-спектрах масел и смол, продуктов конверсии асфальтенов, присутствуют полосы поглощения $2300\text{--}2380\text{ см}^{-1}$, относящиеся к колебаниям связей C-D в ароматических структурах. С использованием изотопной метки показано, что вода выступает не только в качестве среды, но и как химический реагент.

Выводы

1. Впервые показана возможность использования трис-ацетилацетоната железа (III) в качестве прекурсора катализатора при термическом превращении тяжелых нефтяных остатков в среде СКВ (450°C и 47 МПа). Показано, что при разложении в СКВ из ацетилацетоната железа *in situ* образуются оксиды железа (гематит, магнетит и маггемит) и каталитические композиты со структурой ядро-оболочка, где ядро представляет собой оксиды железа, а оболочка сульфиды железа.

2. Показано, что в зависимости от исходного содержания в нефтяных остатках высокомолекулярных соединений значительно изменяется материальный баланс процесса, компонентный и фракционный состав жидких продуктов крекинга остатков. Выявлены схожие закономерности термических превращений остатков усинской и барсуковской нефтей в среде СКВ и СКВ+Пр: снижение выхода газов (в 1,8 и 7,2 раза) и (1,2 и 1,8 раза) и твердых продуктов (в 1,5 и 3,3 раза) и (в 2,3 и 4,0 раза). Увеличение выхода жидких продуктов, а также содержание масел в их составе происходит, вероятно, за счет протекания реакций деструкции смол. Содержания масел в продуктах крекинга усинского остатка увеличивается в 1,3 и 1,4 раза, а в продуктах крекинга остатка барсуковской нефти в 1,07 и 1,12. При крекинге остатка нефти зуунбаян в среде СКВ+Пр наблюдаются обратные закономерности: преобладающими являются реакции конденсации. Вероятно, это обуславливается низким содержанием асфальтенов в исходном остатке.

3. Рассчитаны константы скоростей реакций термических превращений компонентов изученных нефтяных остатков. Показано, что крекинг в среде СКВ и СКВ+Пр приводит к замедлению реакций конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты по маршруту смолы→асфальтены→кокс, и способствует интенсификации реакций крекинга компонентов остатков с образованием продуктов меньшей молекулярной массы, вследствие частичного гидрирования образующихся продуктов.

4. Впервые показано, что крекинг нефтяного остатка в среде СКВ приводит к трансформации структуры смол и асфальтенов, что проявляется в снижении их молекулярной массы в 1,4 и 4,5 раза, а в присутствии прекурсора – в 1,7 и 4,8 раза, соответственно. В усредненной молекуле асфальтенов снижается количество структурных блоков, молекулы становятся более компактными, ароматическими, уменьшается доля алифатических фрагментов и нафтеновых колец. При крекинге асфальтенов в среде СКВ и СКВ+Пр в структуре их молекул снижается содержание атомов серы и заметно

увеличивается содержания кислорода. Что свидетельствует о вовлечении воды в процессы трансформации компонентов.

5. Установлено, что при термическом воздействии в среде СКВ в присутствии прекурсора и без него проявляется разнонаправленность превращений смол и асфальтенов. Это обусловлено особенностями реакционной среды и структурными характеристиками этих компонентов. Асфальтены атмосферного остатка при крекинге в СКВ и в присутствии прекурсора более реакционноспособны по сравнению со смолами. В среде СКВ и СКВ+Пр происходит снижение выхода твердых продуктов, что отражается в снижении значений констант k_{10} практически в 2 раза. Это объясняется образованием водорода, который подавляет реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов, образующихся при деструкции смол и асфальтенов. Показано увеличение содержания масел в 3 раза в СКВ и в 9,6 в СКВ+Пр при крекинге асфальтенов, что обусловлено большим содержанием C_{11} в их структуре по сравнению со смолами.

6. Впервые изучена трансформация молекул смол и асфальтенов, выделенных из нефтяного остатка, при крекинге в среде СКВ и СКВ+Пр. Показано, что молекулы вторичных смол и асфальтенов по сравнению с исходными компонентами имеют меньшую молекулярную массу, меньшее число структурных блоков и алифатических заместителей, при этом молекулы становятся более ароматичными. Структуры и размеры усредненных молекул смол крекинга асфальтенов и вторичных смол, полученных при крекинге смол, близки. Асфальтены, полученные при крекинге смол, отличаются от вторичных асфальтенов, полученных при крекинге асфальтенов, большей молекулярной массой, количеством ароматических и нафтеновых колец, но близки по степени ароматичности. В структурных блоках смол и остаточных асфальтенов, полученных при крекинге в среде СКВ, увеличивается содержание атомов кислорода и снижается содержание атомов серы и азота.

7. Впервые показано, что механизм трансформации смол и асфальтенов в среде СКВ существенно отличается от направленности их термических превращений при термокрекинге. Установлено, масла, выделенные из продуктов крекинга смол и асфальтенов в среде СКВ и СКВ+Пр отличаются от масел, полученных при термическом крекинге. В них снижается содержание би- и триаренов. При крекинге в среде СКВ за счет избыточного давления в системе более активно протекают реакции крекинга, вследствие которых наблюдается образование олефиновых УВ. Показан различный характер распределения четных гомологов *n*-алканов к нечетным при крекинге смол и асфальтенов. При крекинге смол пилообразный характер наблюдается только в условиях СКВ+Пр, при

крекинге асфальтенов во всех экспериментах. Изменение соотношения “нечетных” и “четных” *n*-алканов может быть обусловлено вкладом алифатических УВ, которые находились в смолах и асфальтенах в адсорбированном, окклюдированном и “серосвязанном” состоянии и в условиях термической обработки переходят в масла. Введение прекурсора в реакционную систему при крекинге асфальтенов в СКВ приводит к снижению содержания насыщенных углеводородов и сернистых соединений, а также к увеличению содержания ароматических УВ.

Список сокращений

ВМС	– высокомолекулярные соединения
ВМ	– высокомолекулярные <i>n</i> -алканы
ДТП	– детектор по теплопроводности
ЖП	– жидкие продукты
КЭ	– контрольный эксперимент
ММ	– молекулярная масса
ММР	– молекулярно-массовое распределение
НМ	– низкомолекулярные <i>n</i> -алканы
ПАФ	– полициклический ароматический фрагмент
ПБ	– природный битум
ПП	– полоса поглощения
РФА	– рентгенофазовый анализ
САВ	– смолисто-асфальтеновые вещества
СГА	– структурно-групповой анализ
СКВ	– сверхкритическая вода
СС	– серосодержащие соединения
СЭМ	– сканирующая электронная микроскопия
ТН	– тяжелая нефть
ТНО	– тяжелые нефтяные остатки
ТНС	– тяжелое нефтяное сырье
ТП	– твердые продукты
ТСХ	– тонкослойная хроматография
ТУС	– тяжелое углеводородное сырье
УН	– нефть Усинского месторождения

Список литературы

1. Energy Outlook. International Energy Outlook 2023. In Outlook; Washington, DC, USA. 2023. Available online: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/narrative/index.php> (accessed on 21 December 2024).
2. Energy Outlook. International Energy Outlook 2013. In Outlook; Washington, DC, USA. 2013. Available online: [https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2013\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2013).pdf) (accessed on 10 October 2024).
3. Гончаров А. В. Влияние дикумилпероксида на изменение структуры молекул асфальтенов в процессе крекинга высокосернистых гудронов / А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов, С. С. Юрлов // Химия твердого топлива. – 2022. – № 2. – С. 56-62.
4. Свириденко Н. Н. Крекинг тяжелой нефти в среде сверхкритической воды в присутствии наноразмерного порошка оксида железа: превращение асфальтенов и кинетика процесса // Нефтехимия. – 2023. – Т. 63, № 3. – С. 391-400.
5. The effect of supercritical water on conversion of resins, asphaltenes and kerogens in rocks of different lithofacies of Domanic deposits of Tatarstan / Z. R. Nasyrova, G. P. Kayukova, B. I. Gareev [et. al.] // Fuel. – 2022. – Vol. 329. – P. 125429.
6. Облагораживание тяжелого нефтяного сырья в присутствии воды / П. М. Елецкий, Г. А. Соснин, О. О. Заикина [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т. 10, № 4. – С. 545-572.
7. Hydrothermal upgrading of heavy oil in the presence of water at sub-critical, near-critical and supercritical conditions / A. A. Al-Muntaser, M. A. Varfolomeev, M. A. Suwaid [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Vol. 184. – P. 106592.
8. Sub-and supercritical water upgrading of heavy oil: A review of laboratory-scale research on upgrading performance and physicochemical mechanism / Q. Zhao, J. Niu, Y. Dong et al. // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 500. – P. 157376.
9. Федяева О. Н. Перспективы использования сверхкритической воды в качестве химически активной и экологически безопасной среды для переработки тяжелого углеводородного сырья / О.Н. Федяева, А.А. Востриков // Вестник РФФИ. – 2017. – Т. 1. – № 1. – С. 114–127.
10. Гумеров Ф. М. Сверхкритические флюидные технологии. Экономическая целесообразность / Ф. М. Гумеров ; Казанский национальный исследовательский технологический университет. – Казань : ООО "Инновационно-издательский дом "Бутлеровское наследие", 2019. – 440 с.

11. A novel approach for produced water treatment: Supercritical water oxidation and desalination / P. Sharan, S. K. Thengane, T. J. Yoon [et. al.] // *Desalination*. – 2022. – Vol. 532. – P. 115716.
12. Song Z. Degradation and partial oxidation of waste plastic express packaging bags in supercritical water: Resources transformation and pollutants removal / Z. Song, F. R. Xiu, Y. Qi // *Journal of Hazardous Matererials*. – 2022. – Vol. 423. – P. 127018.
13. Bai B. Experimental study on gasification performance of polypropylene (PP) plastics in supercritical water / B. Bai, W. Wang, H. Jin // *Energy*. – 2020. – Vol. 191. – P. 116527.
14. Fedyaeva O. N. Supercritical water gasification of chicken manure continuously supplied into the reactor / O. N. Fedyaeva, S. V. Morozov, A. A. Vostrikov // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2023. – Vol. 200. – P. 105998.
15. Fedyaeva O. N. Tracking contaminants in the aqueous effluent during supercritical water gasification and oxidation of swine manure in the flow mode / O. N. Fedyaeva, S. V. Morozov, A. A. Vostrikov // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2024. – Vol. 208. – P. 106215.
16. Yesodharan S. Supercritical water oxidation: an environmentally safe method for the disposal of organic wastes // *Current Science-Bangalore*. – 2002. – Vol. 82, is. 9. – P. 1112-1122.
17. Bermejo M. D. Supercritical water oxidation: a technical review / M. D. Bermejo, M. J. Cocero // *AIChE journal*. – 2006. – Vol. 52, is. 11. – P. 3933-3951.
18. Gasification characteristics and sulfur migration mechanism during supercritical water partial oxidation of 2-methylthiophene / R. Xiong, S. Liu, J. Yu [et. al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 496. – P. 154234.
19. Supercritical water oxidation of oily sludge: Operating parameters' effects and reaction kinetics / C. Yang, Z. Jiang, S. Wang [et. al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2025. – Vol. 69. – P. 106871.
20. Данилова Е. Тяжелые нефти России // *The Chemical Journal*. – 2008. – №12. – С. 35-37.
21. Башкирцева Н. Ю. Высоковязкие нефти и природные нефти // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – №19. – Т. 17. – С. 296-299.
22. Hein F.J. Geology of bitumen and heavy oil: An overview // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 154. – P. 551–563.
23. Капустин В.М. Справочник нефтепереработчика / В.М. Капустин, М.Г. Рудин, С.Г. Кукес // М.: Химия. – 2018. – 415 с.
24. Madhusudan K. R. High-temperature simulated distillation CG analysis of petroleum resids and their products from catalytic upgrading over Co-Mo/Al₂O₃ catalyst // *Catalysis Today*. – 1998. – Vol. 43. – P. 187 – 202.

25. Гончаров А. В. Влияние химического состава высокосернистых нефтяных остатков и условий крекинга на превращения их компонентов : дис. ... канд. хим. наук / А. В. Гончаров. – Томск, 2023. – 145 с.
26. Мусина Н. С. Разработка способов определения элементного и углеводородного состава тяжелых нефтяных остатков : дис. ... канд. хим. наук / Н.С. Мусина. – Москва, 2014. – 185 с.
27. Wiehe I. A. Heavy Oil Conversion Chemistry: Part 1-The PNA Barrier // Soluble Solutions. – 2012. – 10 p.
28. Ахметов С. А. Физико-химическая технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие. Ч. 2. // Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997. – 304 с.
29. Камьянов В. Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В. Ф. Камьянов, В. С. Аксенов, В.И. Титов. – Новосибирск: Наука, 1983. - 238 с.
30. Смолы и асфальтены нефтей различной химической природы / Т. В. Чешкова, Е. Ю. Коваленко, В. П. Сергун [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 1. – С. 91-98.
31. Поконова Ю. В. Химия высокомолекулярных соединений нефти / Ю. В. Поконова. – Л.: Химия, 1980. – 180 с.
32. Туманян Б. П. Гетероатомные соединения нефти / Б. П. Туманян. – М.: «Техника», 2000. – 336 с.
33. Сергиенко С. Р. Высокомолекулярные соединения нефти / С. Р. Сергиенко. – М.: Химия, 1964. – 542 с.
34. Надиров Н. К. Металлы в нефтях / Н. К. Надиров, А. В. Котова, В. Ф. Камьянов [и др.]. – Алма-Ата: Наука, 1984. – 448 с.
35. Бакирова С. Ф. Гетерокомпоненты высоковязких нефтей и природных битумов Казахстана / С. Ф. Бакирова, Н. С. Буянова, С. М. Ягьяева // Труды Всесоюзной конференции по проблемам комплексного освоения природных битумов и высоковязких нефтей. – Казань, 1991. – С. 282–283.
36. Дмитриев Д. Е. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости / Д. Е. Дмитриев, А. К. Головки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010. – Т. 18, № 2. – С. 177-187.
37. Ганеева Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034-1050.
38. Долломатов М. Ю. Нефтепромысловая химия. Физико-химические основы направленного подбора растворителей асфальто-смолопарафиновых отложений: учеб.

пособие для вузов / М. Ю. Долوماتов, А. Г. Телин, М. А. Силин. – М.: РГУ нефти и газа им. Губкина, 2011. – 69 с.

39. Состав продуктов термического крекинга смол и асфальтенов и их смеси на примере метановой нефти / Г. С. Певнева, Н. Г. Воронежская, А. В. Гончаров, Д. С. Корнеев // Химия твердого топлива. – 2024. – № 2. – С. 31-36.

40. Маркуссон И. Асфальт / И. Маркуссон. – Изд. Совет нефтяной промышленности, 1926. – 254 с.

41. Камьянов В. Ф. Нефтяные смолы и асфальтены. Химический состав нефтей Западной Сибири. / В. Ф. Камьянов, Т. А. Филимонова, Л. В. Горбунова [и др.]. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 285.

42. Гончаров А. В. Изменение структуры молекул асфальтенов в процессе иницированного крекинга гудронов / А. В. Гончаров, Е. Б. Кривцов // Химия твердого топлива. – 2023. – № 2-3. – С. 99-106.

43. Composition and Structure of the Asphaltene Components of Bituminous Oils / E. Yu. Kovalenko, T. A. Sagachenko, R. S. Min [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2023. – Vol. 57, No. 1. – P. 29-34.

44. Смолы и асфальтены нефтей различной химической природы / Т. В. Чешкова, Е. Ю. Коваленко, В. П. Сергун [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 1. – С. 91-98.

45. Долوماتов М.Ю. Исследование характеристик электронной структуры нефтяных смол и асфальтенов / М.Ю. Долوماتов, С.А. Шуткова, С.В. Дезорцев // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 3. – С. 211 – 218.

46. Yen T. F. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction / T. F. Yen, J. G. Erdman, S. S. Pollack // Analytical Chemistry. – 1961. – V. 33. – P. 1587–1594.

47. Структура молекул асфальтенов и нанокластеров на их основе / М. Ю. Долوماتов, С. А. Шуткова, Р. З. Бахтизин [и др.] // Нефтехимия. – 2020. – Т. 60, № 1. – С. 20-25.

48. Якубов М. Р. Состав и свойства асфальтенов тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия : дис. ... д-ра хим. наук / М. Р. Якубов. Уфа, 2020. – 297 с.

49. Ганеева Ю. М. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем / Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова, Г. В. Романов // Успехи химии. – 2011. – Т. 80, № 10. – С. 1034-1050.

50. Speight J. G. Petroleum Asphaltenes Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum // Oil & Gas Science and Technology. – 2004. – Vol. 59, No. 5. – P. 467-477.

51. Зайцева О. В. Структурные превращения асфальтенов при гидроконверсии гудрона в сларри-реакторе : дис. ... канд. хим. наук / О. В. Зайцева. – Москва, 2016. – 128 с.
52. Speight J. G. Chemical and physical studies of petroleum asphaltenes // *Asphaltenes and Asphalts*, 1st ed. / eds.: T. F. Yen, G. V. Chilingarian. – Amsterdam: Elsevier, 1994.– P. 7–65.
53. Сафиева Р. З. Химия нефти и газа. Нефтяные дисперсные системы: состав и свойства (часть I): Учебное пособие / Р. З. Сафиева. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004. – 112 с.
54. Winniford R. S., Witherspoon P A. // In *Konferenz fiber lie Cherrne und chemische Verarbeitung des Erdols und Erdgases*. – Budapest, 1968. – S. 967 – 980.
55. Ferris S.W. Aromatic structures in asphaltic fractions / S. W. Ferris, E. P. Black, J. B. Clelland // *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development*. – 1967. – Vol. 6, no 2. – P. 127 – 132.
56. Химия нефти / Батуева И. Ю., Гайле А. А., Поконова Ю. В. и др. — Л.: Химия, 1984. – 360 с., ил.
57. Groenzin, H. Molecular size and structure of asphaltenes from various sources / H. Groenzin, O. C. Mullins // *Energy Fuels*. – 2000. – No. 14. – P. 677–678.
58. Евдокимов И. Н. Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений. Природные нанообъекты в нефтегазовых средах: Учебное пособие / И. Н. Евдокимов, А. П. Лосев. – М.: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2008. – Ч. 5.– С. 32–33.
59. Strausz O. P. The molecular structure of asphaltene: an unfolding story / O. P. Strausz, T. W. Mojelsky, E. M. Lown // *Fuel*. – 1992. – Vol. 71, No. 12. – P. 1355 – 1363.
60. Chacón-Patiño M. L. Advances in asphaltene petroleomics. part 1: asphaltenes are composed of abundant island and archipelago structural motifs / M. L. Chacón-Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers // *Energy fuels*. – 2017. – Vol. 31, No. 12. – P. 13509-13518.
61. Chacón-Patiño, M. L. Advances in asphaltene petroleomics. Part 2: selective separation method that reveals fractions enriched in island and archipelago structural motifs by mass spectrometry / M. L. Chacón-Patiño, S. M. Rowland, R. P. Rodgers // *Energy fuels*. – 2018. – Vol. 32, No. 1. – P. 314-328.
62. Schuler B. et al. Heavy oil based mixtures of different origins and treatments studied by atomic force microscopy // *Energy & Fuels*. – 2017. – T. 31. – №. 7. – С. 6856-6861.
63. Arrillaga P. M. A. Heavy Oil Upgrading through Oxidative Cracking in Near-critical and Supercritical Water: diss. ... d-r of Philos. / P. M. A. Arrillaga. –London, 2016. – 237 p.
64. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух

образцов гудронов / Д. И. Панюкова, Р. Н. Магомедов, Е. Ю. Савонина, Т. А. Марютина // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, №. 3. – С. 328-336.

65. Structural Organization of Asphaltenes and Resins and Composition of Low Polar Components of Heavy Oils / E. Yu. Kovalenko, T. A. Sagachenko, K. A. Cherednichenko [et al.] // Energy and Fuels. – 2023. – Vol. 37, No. 13. – P. 8976-8987

66. Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy / B. Schuler, G. Meyer, D. Peña [et. al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2015. – Vol. 137, №. 31. – P. 9870-9876.

67. Thermodynamic and colloidal models of asphaltene flocculation / S. K. Kawanaka, Leontaritis, S. Park, G. A. Mansoori // ACS Symposium Series. – 1989. – Vol. 396. – P. 443–458.

68. Catalyst deactivation during hydroprocessing of Maya heavy crude oil. 1. Evaluation at constant operating conditions / J. Ancheyta, G. Betancourt, G. Centeno // Energy Fuels. –2002. – Vol. 16. – P. 1438–1443.

69. Гордадзе Г. Н. Органическая геохимия углеводородов: учебное пособие в 2 книгах. / Г. Н. Гордадзе, М. В. Гируц, В. Н. Кошелев. – Москва: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2012. – К. 1. – 392 с.

70. Ogunsola O. M. Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water / O. M. Ogunsola, N. Berkowitz // Fuel. –1995. – Vol. 74, is. 10. – P. 1485–1490.

71. Rose K. D. Characterization of acidic heteroatoms in heavy petroleum fractions by phase-transfer methylation and NMR spectroscopy / K. D. Rose, M. A. Francisco // Energy Fuels. – 1987. – Vol. 1, no 3. – P. 233 – 239.

72. Moschopedis S. E. Investigation of hydrogen bonding by oxygen functions in Athabasca bitumen / S. E. Moschopedis, J. G. Speight // Fuel. – 1976. – Vol. 55, no 3. – P. 187 – 192.

73. Hunt J. E. Characterization of asphaltenes from processed residues / J. E. Hunt, R. E. Winans, J. T. Miller // ACS Division of Fuel Chemistry. – 1997. – Vol. 42, no 2. – P. 427 – 430.

74. Kelemen S. R. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach / S. R. Kelemen, G. N. George, M. L. Gorbaty // Fuel. – 1990. – Vol. 69, no 8. – P. 939 – 944.

75. ИТС 30-2017 Переработка нефти : федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии: дата введения 2018-05-01. – М. : Бюро НТД, 2017. – 635 с.

76. Ахметов А. Ф. Особенности переработки тяжелых нефтяных остатков / А. Ф. Ахметов, Ю. В. Красильникова, Е. В. Герасимова // Нефтегазовое дело. – 2011. – Т. 9, № 1. – С. 101-104.

77. Ахметов С. А. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых / С.А. Ахметов, М.Х. Ишимиров, А.А. Кауфман. – СПб.: Недра, 2009. – 373 с.
78. Хаджиев С. Н. Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти / С. Н. Хаджиев, И. М. Герзелиев, В. М. Капустин [и др.] // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 1. – С. 33 – 39.
79. Бикбова Г. Р. Обзор катализаторов процесса каталитического крекинга и анализ возможности их расчета по универсальной кинетической модели / Г. Р. Бикбова, Г. И. Маннанова, И. М. Губайдуллин // Информационные технологии и нанотехнологии. Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы, Самара, 26-29 мая 2020 г.– Самара, 2020. – Т. 3.– С. 190 – 199.
80. Отечественные микросферические катализаторы крекинга: разработка, производство и опыт промышленной эксплуатации / А. Б. Бодрый, И. Ф. Усманов, Г. Ф. Гариева, Н. С. Карпов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 5. – С. 14 – 18.
81. Ancheyta J. Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining / J. Ancheyta. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. – 525 p.
82. Correlation of processability and reactivity data for residua from bitumen, heavy oils and conventional crudes: Characterization of fractions from super-critical pentane separation as a guide to process selection / S. Zhao, B. D. Sparks, L. S. Kotlyar, K. H. Chung // Catalysis today. – 2007. – Vol. 125, no. 3-4. – P. 122-136.
83. Сверхкритические флюиды в химии / Е. С. Алексеев, А. Ю. Алентьев, А. С. Белова [и др.] // Успехи химии. – 2020. – Т. 89, №. 12. – С. 1337-1427.
84. Галкин А. А. Вода в суб- и сверхкритическом состояниях—универсальная среда для осуществления химических реакций / А. А. Галкин, В. В. Лунин // Успехи химии – 2005. – Т. 74, №. 1. – С. 21-35.
85. Weingärtner H. Supercritical Water as a Solvent / H. Weingärtner, E. U. Franck // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44, no. 18. – P. 2672–2692.
86. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2009. – Vol. 47, no. 3. – P. 373–381.
87. Hydrolysis in supercritical water: Solvent effects as a probe of the reaction mechanism / M. T. Klein, L. A. Torry, B. C. Wu [et. al.] // *The Journal of Supercritical Fluids*. –1990. – Vol. 3, no. 4. – P. 222–227.
88. Sub-and supercritical water upgrading of heavy oil: A review of laboratory-scale research on upgrading performance and physicochemical mechanism / Q. Zhao, J. Niu, Y. Dong [et. al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 500. – P. 157376.

89. Влияние суб- и сверхкритической воды на трансформацию высокомолекулярных компонентов высокоуглеродистых пород нетрадиционных коллекторов (обзор) / З. Р. Насырова, Г. П. Каюкова, И. П. Косачев, А. В. Вахин // Нефтехимия. – 2023. – Т. 63, № 2. – С. 145-179.
90. The structure of supercritical heavy water as studied by neutron diffraction / M. C. Bellissent-Funel, T. Tassaing, H. Zhao [et. al.] // The Journal of Chemical Physics. – 1997. – Vol. 107, is. 8. – P. 2942–2949.
91. Wagner W. Properties of water and steam based on the industrial formulation IAPWS-IF97 / W. Wagner, H. Kretzschmar. – Heidelberg: Springer Berlin, 2008. – 391 p.
92. Experimental Determination and Modeling of the Solubility of Sodium Chloride in Subcritical Water from (568 to 598) K and (10 to 25) MPa / X. Ding, Y. Lei, Z. Shen [et. al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2017. – Vol. 62, no. 10. – P. 3374-3390.
93. Kalinichev A. G. Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. – 2001. – Vol.42. – P. 83 –129.
94. Golmohammadi M. Catalytic cracking of heavy petroleum residue in supercritical water: Study on the effect of different metal oxide nanoparticles / M. Golmohammadi, S. J. Ahmadi, J. Towfighi // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – Vol. 113. – P. 136–143.
95. Heterolysis and homolysis in supercritical water / Jr M. J. Antal, A. Brittain, C. DeAlmeida [et. al.] // Supercritical Fluids. – 1987. – P. 77–86.
96. Kruse A. Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions / A. Kruse, E. Dinjus // Journal of Supercritical Fluids. – 2007.– Vol. 41, no. 3. – P. 361–379.
97. Luik H. L. Extraction of fossil fuels with sub–and supercritical water // Energy Sources. – 2001. – Vol. 23, no. 5. – P. 449–459.
98. Fedyaeva O. N. Hydrogenation of bitumen in situ in supercritical water flow with and without addition of zinc and aluminum / O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2012. – Vol. 72. – P. 100-110.
99. Catalytic cracking reaction of heavy oil in the presence of cerium oxide nanoparticles in supercritical water / M. Dejhosseini, T. Aida, M. Watanabe [et. al.] // Energy Fuels. – 2013. – Vol. 27, no. 8. – P. 4624-4631.
100. Experimental study on vacuum residuum upgrading through pyrolysis in supercritical water / L. Q. Zhao, Z. M. Cheng, Y. Ding [et. al.] // Energy Fuels. – 2006. – Vol. 20, no. 5. – P. 2067-2071.

101. Hosseinpour M. Catalytic cracking of petroleum vacuum residue in supercritical water media: Impact of α -Fe₂O₃ in the form of free nanoparticles and silica-supported granules / M. Hosseinpour, S. Fatemi, S. J. Ahmadi // *Fuel*. – 2015. – Vol. 159. – P. 538-549.
102. Akiya N. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water / N. Akiya, P. E. Savage // *Chemical reviews*. – 2002. – Vol. 102, no. 8. – P. 2725-2750.
103. Caniaz R. Refinery bitumen and domestic unconventional heavy oil upgrading in supercritical water / R. O. Caniaz, S. Arca, M. Yaşar, C. Erkey // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2019. – Vol. 152. – P. 104569.
104. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: Deuterium tracing study / A. A. Al-Muntaser, M. A. Varfolomeev, M. A. Suwaid [et. al.] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 283. – P. 118957.
105. Clark P. D. Studies on the chemical reactions of heavy oils under steam stimulation condition / P. D. Clark, J. B. Hyne // *AOSTRA Journal of Research*. – 1990. – Vol. 6, no. 1. – P. 29–39.
106. A review of upgrading heavy oils with supercritical fluids / T. Yan, J. Xu, L. Wang [et. al.] // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – P. 75129–75140.
107. Olobunmi, O. M. Removal of heterocyclic S and N from oil precursors by supercritical water / O. M. Olobunmi, B. Norbert // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, no. 10. – P. 1485–1490.
108. Li Z. Kinetics of the catalyzed supercritical water-quinoline reaction / Z. Li, T. J. Houser // *Industrial engineering chemistry research*. – 1992. – Vol. 31, no. 11. – P. 2456-2459.
109. Arcelus-Arrillaga P. Effect of process conditions on the hydrothermal partial oxidation of phenanthrene as a heavy oil model structure / P. Arcelus-Arrillaga, K. Hellgardt, M. Millan // *Fuel*. – 2017. – Vol. 209. – P. 434-441.
110. Onwudili J. A. Flameless supercritical water incineration of polycyclic aromatic hydrocarbons / J. A. Onwudili, P. T. Williams // *International Journal of Energy Research*. – 2006. – Vol. 30, no. 7. – P. 523–533.
111. Combining experiment and theory to elucidate the role of supercritical water in sulfide decomposition / Y. Kida, C. A. Class, A. J. Concepcion [et. al.] // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, no. 20. – P. 9220-9228.
112. Josefsen L. B. Unique diagnostic and therapeutic roles of porphyrins and phthalocyanines in photodynamic therapy, imaging and theranostics / L. B. Josefsen, R. W. Boyle // *Theranostics*. – 2012. – Vol. 2, no. 9. – P. 916–966.
113. Vogelaar B. M. Applicability of supercritical water as a reaction medium for desulfurisation and demetallisation of gasoil / B. M. Vogelaar, M. Makkee, J. A. Moulijn // *Fuel Processing Technology*. – 1999. – Vol. 61, no. 3. – P. 265–277.

114. Vostrikov A. A. The effect of thermal explosion in a supercritical water / A. A. Vostrikov, D. Y. Dubov, S. A. Psarov // *Technical Physics Letters*. – 2001. – Vol. 27. – P. 847-849.
115. Alshammari Y. M. Partial oxidation of n-hexadecane through decomposition of hydrogen peroxide in supercritical water / Y. M. Alshammari, K. Hellgardt // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2015. – Vol. 93. – P. 565–575.
116. Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water / M. Watanabe, M. Mochiduki, S. Sawamoto // *The Journal of Supercritical Fluids* – 2001. – Vol. 20, no. 3. – P. 257–266.
117. Phenanthrene catalytic cracking in supercritical water: effect of the reaction medium on NiMo/SiO₂ catalysts / P. M. Yeletsky, T. R. Reina, O.A. Bulavchenko [et. al.] // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 329. – P. 197-205.
118. Oily sludge treatment in subcritical and supercritical water: A review / Z. Chen, Z. Zheng, C. He [et. al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – Vol. 433. – P. 128761.
119. Co-gasification of waste lignin and plastics in supercritical liquids: Comparison of water and carbon dioxide / T. Wang, J. Xu, X. Liu, M. He // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2022. – Vol. 66. – P. 102248.
120. A novel approach for produced water treatment: Supercritical water oxidation and desalination / P. Sharan, S. K. Thengane, T. J. Yoon [et. al.] // *Desalination*. – 2022. – Vol. 532. – P. 115716.
121. Song Z. Degradation and partial oxidation of waste plastic express packaging bags in supercritical water: Resources transformation and pollutants removal / Z. Song, F. R. Xiu, Y. Qi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – Vol. 423. – P. 127018.
122. Pyrolysis oil upgrading in high conversions using sub-and supercritical water above 400° C / K. M. Isa, C. E. Snape, C. Uguna [et. al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 119. – P. 180-188.
123. Conversion of low-grade coals in sub-and supercritical water: A review / J. Yu, C. Jiang, Q. Guan [et. al.] // *Fuel*. – 2018. – Vol. 217. – P. 275-284.
124. Yesodharan S. Supercritical water oxidation: An environmentally safe method for the disposal of organic wastes // *Current Science*. – 2002. – Vol. 82. – P. 1112-1122.
125. Bermejo M. D. Supercritical water oxidation: A technical review / M. D. Bermejo, M. J. Cocero // *American Institute Chemical Engineering Journal*. – 2006. – Vol. 52. – P. 3933-3951.
126. Kruse A. Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions / A. Kruse, E. Dinjus // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2007. – Vol. 41. – P. 361-379.

127. Сверхкритическое водное окисление для обезвреживания отхода процесса эпоксицирования пропилена / Р. А. Каюмов, А. А. Сагдеев, А. Т. Галимова [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, №1. – С. 43-46.
128. Results of testing the plant for supercritical water oxidation of nitroglycerin and diethylene glycol dinitrate / V. I. Anikeev, N. S. Belobrov, R. N. Piterkin [et. al.] // Industrial Engineering Chemistry Research. – 2006. – Vol. 45. – P. 7977-7981.
129. Природный потенциал ископаемых углей. Рациональное использование их органического вещества / М. И. Щадов, В. Б. Артемьев, В. М. Щадов [и др.]. – М.: Недра коммюникейшнс, 2000. – 839 с.
130. Кузнецов П. Н. Свойства бурых углей как сырья для технологической переработки // Химия твердого топлива. – 2013. – №6. – С. 19-23
131. Kozhevnikov I. V. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water / I. V. Kozhevnikov, A. L. Nuzhdin, O. N. Martyanov // The Journal of supercritical fluids. – 2010. – Vol. 55, no. 1. – P. 217-222.
132. Sviridenko N. N. Characteristics of products of thermal and catalytic cracking of heavy oil asphaltenes under supercritical water conditions / N. N. Sviridenko, A. S. Akimov // The Journal of Supercritical Fluids. – 2023. – Vol. 192. – P. 105784.
133. Pyrolysis of coal-tar asphaltene in supercritical water / L. Han, R. Zhang, J. Bi [et. al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2011. – Vol. 91, no. 2. – P. 281-287.
134. Антипенко В. Р. Параметры макроструктуры наноагрегатов асфальтенов природного асфальтита и продуктов его конверсии в сверхкритической воде / В. Р. Антипенко, О. Н. Федяева, А. А. Востриков // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 4. – С. 547-554
135. Effect of NaOH on asphaltene transformation in supercritical water / N. Li, B. Yan, L. Zhang [et. al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 97. – P. 116-124.
136. Li N. Kinetic and reaction pathway of upgrading asphaltene in supercritical water / N. Li, B. Yan, X. M. Xiao // Chemical Engineering Science. – 2015. – Vol. 134. – P. 230-237.
137. Hydrocracking of Gudao residual oil with dispersed catalysts using supercritical water-syngas as a hydrogen source. Part II: The comparison of residue hydrocracking in different hydrogen sources / C. Jian, L. Yihing, L. Yunhua [et. al.] // Petroleum science and technology. – 2006. – Vol. 24, no. 11. – P. 1339-1346.
138. Thangaraj B. Recent progress in catalytic aquathermolysis of heavy oils / B. Thangaraj, Y. K. Lee // Fuel. – 2024. – Vol. 372. – P. 132089
139. Hosseinpour M. Successive co-operation of supercritical water and silica-supported iron oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue: Suppression of coke deposition

over catalyst / M Hosseinpour., S. J. Ahmadi, S. Fatemi // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2015. – Vol. 100. – P. 70-78.

140. Catalytic upgrading of crude algal oil using platinum / gamma alumina in supercritical water / P. Duan, X. Bai, Y. Xu [et. al.] // *Fuel*. – 2013. – Vol. 109. – P. 225-233.

141. Fedyaeva, O. N. Heavy oil upgrading at oxidation of activated carbon by supercritical water-oxygen fluid / O. N. Fedyaeva, A. A. Vostrikov, V. R. Antipenko // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 126. – P. 55-64.

142. Федяева О.Н. Состав масляных фракций, полученных при сопряженных процессах термолиза тяжелой высокосернистой нефти и окисления активированного угля сверхкритическим водокислородным флюидом / О. Н. Федяева, В. Р. Антипенко, А. А. Востриков // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. – 2017. – Т. 12, № 3. – С. 3-19.

143. Антипенко, В. Р. Низкомолекулярные азотистые основания природного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде / В. Р. Антипенко, С. С. Жбанова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2025. – Т. 33, № 3. – С. 289-302.

144. Kosari M. et al. On the catalysis capability of transition metal oxide nanoparticles in upgrading of heavy petroleum residue by supercritical water // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2017. – Vol. 126. – P. 14-24.

145. Hosseinpour M. et al. The synergistic effect between supercritical water and redox properties of iron oxide nanoparticles during in-situ catalytic upgrading of heavy oil with formic acid. Isotopic study // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 230. – P. 91-101.

146. Петров А. А. Углеводороды нефти / А. А. Петров. – М. : Наука, 1984. – 264 с.

147. Крекинг нефтяного остатка в присутствии наночастиц гематита / М. А. Копытов, А. Ю. Годымчук, И. Н. Лапин, В. А. Светличный // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2021. – Т. 29, № 6. – С. 666-674.

148. Комисарова Г.М. Способ получения ацетилацетона и ацетилацетоната железа (III) на основе отечественного сырья в условиях малотоннажного производства / Г. М. Комиссарова, Э. Л. Беляев, М. К. Смирнов [и др.] // *Химия и технология органических веществ*. – 2019. – № 1(9). – С. 13-24.

149. Upgrading of asphalt with and without partial oxidation in supercritical water / T. Sato, T. Adschiri, K. Arai [et. al.] // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82, is. 10. – P. 1231–1239.

150. Effects of Supercritical Water in Vacuum Residue Upgrading / Z.-M. Cheng, Y. Ding, L.-Q. Zhao [et. al.] // *Energy Fuels*. – 2009. – Vol. 23, is. 6. – P. 3178–3183.

151. Han L. Experimental investigation of high-temperature coal tar upgrading in supercritical water / L. Han, R. Zhang, J. Bi // *Fuel Processing Technology*. – 2009. – Vol. 90, no. 2. – P. 292–300.
152. Hosseinpour M. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part I: Non-catalytic cracking / M. Hosseinpour, S. J. Ahmadi, S. Fatemi // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2016. – Vol. 107. – P. 278-285.
153. ГОСТ 31371.7 – 2008. Газ природный. определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Часть 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200068105>.
154. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Б.М. Рыбак. – М.: Изд-во нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 888 с.
155. Камьянов В.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти / В.Ф. Камьянов, Г.Ф. Большаков // *Нефтехимия*. – 1984. – Т. 24. – № 4. – С. 450 – 459.
156. Investigation on asphaltene structures during Venezuela heavy oil hydrocracking under various hydrogen pressures / D. Liu, Z. Li, Y. Fu. [et al.] // *Energy fuels*. – 2013. – Vol. 27, no. 7. – P. 3692-3698.
157. Liu Y. J. Structural characterisation of asphaltenes during residue hydrotreatment with light cycle oil as an additive / Y. J. Liu, Z. F. Li // *Journal of Chemistry*. – 2015. – P. 1–8.
158. Нальгиева Х. В. Характеристики высокомолекулярных компонентов, полученных при термической деструкции асфальтенов нефтяного остатка в сверхкритической воде / Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов // *Химия твердого топлива*. – 2024. – № 2. – С. 23-30.
159. Дмитриев Д.Е. Превращения смол и асфальтенов при термической обработкетяжелых нефтей / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // *Нефтехимия*. – 2010. – Т. 50. – № 2. – С.118 – 125.
160. Кривцов Е. Б. Влияние добавок стирола на кинетику крекинга компонентов высокосернистого гудрона / Е. Б. Кривцов, А. В. Гончаров // *Нефтехимия*. – 2020. – Т. 60, № 3. – С. 394-400.
161. Hydrogen donating capacity of water in catalytic and non-catalytic aquathermolysis of extra-heavy oil: deuterium tracing study / A.A. Al-muntaser, M.A. Varfolomeev, M.A. Suwai [et. al.] // *Fuel*. – 2021. – Vol. 283. – P. 118957.

162. Антипенко В. Р. Параметры макроструктуры нерастворимых продуктов термолитиза смол и асфальтенов Усинской нефти / В. Р. Антипенко, А. А. Гринько // Известия Томского политехнического университета. – 2021. – Т. 332, № 4. – С. 123-131.
163. Three-level structure change of asphaltenes undergoing conversion in a hydrogen donor solvent / Q. Sheng, G. Wang, N. Jin [et al.] // Fuel. – 2019. – Vol. 255. – P. 115736.
164. Нальгиева Х. В. Исследование влияния сверхкритической воды на твердые коксоподобные продукты, полученные в процессе крекинга / Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2024. – Т. 67, № 8. – С. 113-120.
165. Магарил Р. З. Образование углерода при термических превращениях индивидуальных углеводородов и нефтепродуктов / Р. З. Магарил. – Москва : Химия, 1973. – 144 с.
166. Deep Insights into Heavy Oil Upgrading Using Supercritical Water by a Comprehensive Analysis of GC, GC–MS, NMR, and SEM–EDX with the Aid of EPR as a Complementary Technical Analysis / R. Djimasbe, M. A. Varfolomeev, A. A. Al-muntaser [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – P. 135–147.
167. Hosseinpour M. Deuterium tracing study of unsaturated aliphatics hydrogenation by supercritical water in upgrading heavy oil. Part II: Hydrogen donating capacity of water in the presence of iron (III) oxide nanocatalyst / M. Hosseinpour, S. Fatemi, S. J. Ahmadi // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – Vol. 110. – P. 75-82.
168. Антипенко, В. Р. Состав продуктов гидротермально-каталитической конверсии асфальтита спиридоновского месторождения / В. Р. Антипенко, Г. П. Каюкова, И. М. Абдрафикова // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59, № 1. – С. 54-63.
169. Химический состав нефти Крапивинского месторождения (сообщение 3) / В. П. Сергун, Т. В. Чешкова, Т. А. Сагаченко, Р. С. Мин // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328, № 7. – С. 59-66.
170. Supercritical water treatment of crude oil and hexylbenzene: An experimental and mechanistic study on alkylbenzene decomposition / G. Carr, C. A. Class, L. Lai // Energy Fuels. – 2015. – Vol. 29. – P. 5290–5302.
171. Акватермолитиз нефтей и природных битумов: химизм процесса, катализаторы, перспективы промышленной реализации / Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П. [и др.] // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 11. – С. 1145–1175.
172. Golovko A. K. Geochemical Characterization of Oils of the West Siberia by the Composition of Alkylbenzenes / A. K. Golovko, A. E. Kontorovich, G. S. Pevneva // Geochemistry International. – 2000. – Vol. 38, no. 3. – P. 246.

173. Антипенко В. Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: геохимические и технологические аспекты / В. Р. Антипенко. – Новосибирск: Недра, 2013. – 181 с.

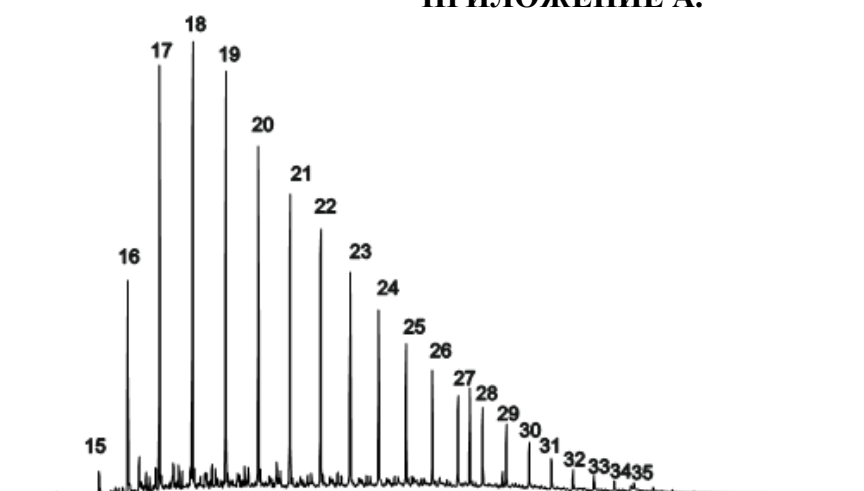
174. Состав и распределение алкилнафталинов в нефтях западной сиббири / А. К. Головкин, А. Э. Конторович, Г. С. Певнева, Е. А. Фурсенко // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – №. 5-6. – С. 931–940

175. Liquid-phase behavior during the cracking of asphaltenes / S. Rahmani, W. McCaffrey, J. A. W. Elliott, M. R. Gray // Industrial & engineering chemistry research. – 2003. – Vol. 42, no. 17. – P. 4101–4108.

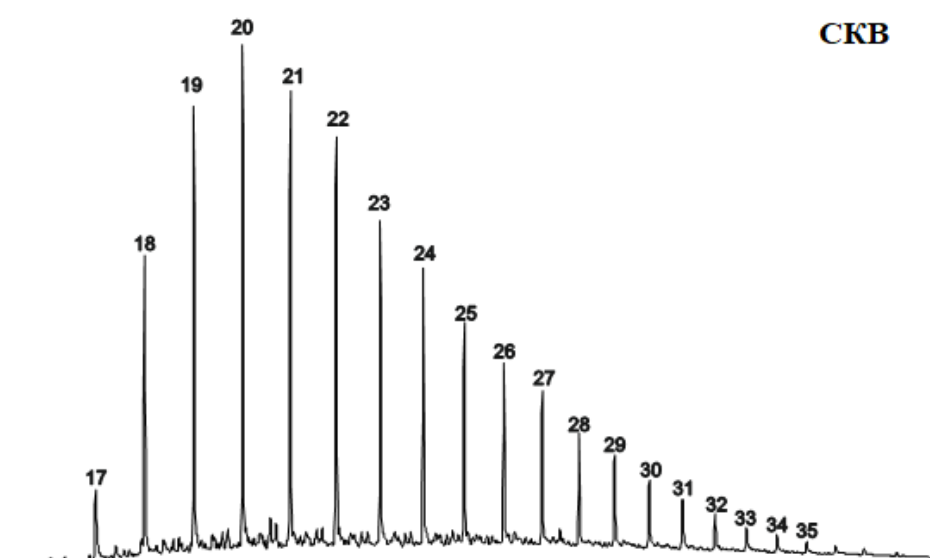
176. Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism / Z. Xiong, S. S.A. Syed-Hassan, X. Hu [et al.] // Applied Energy. – 2019. – Vol. 239. – P. 981-990.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

КЭ



СКВ



СКВ+Пр

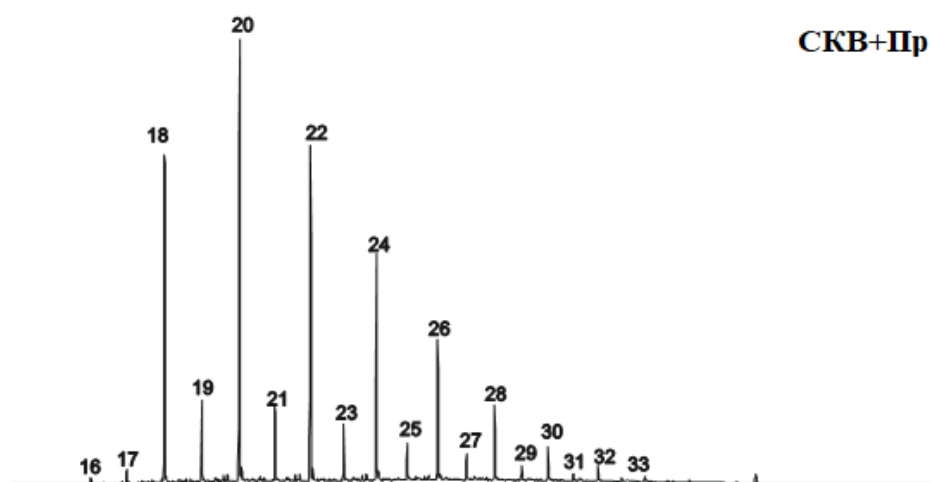


Рис. А. 1 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по иону с m/z 57
(алканы)

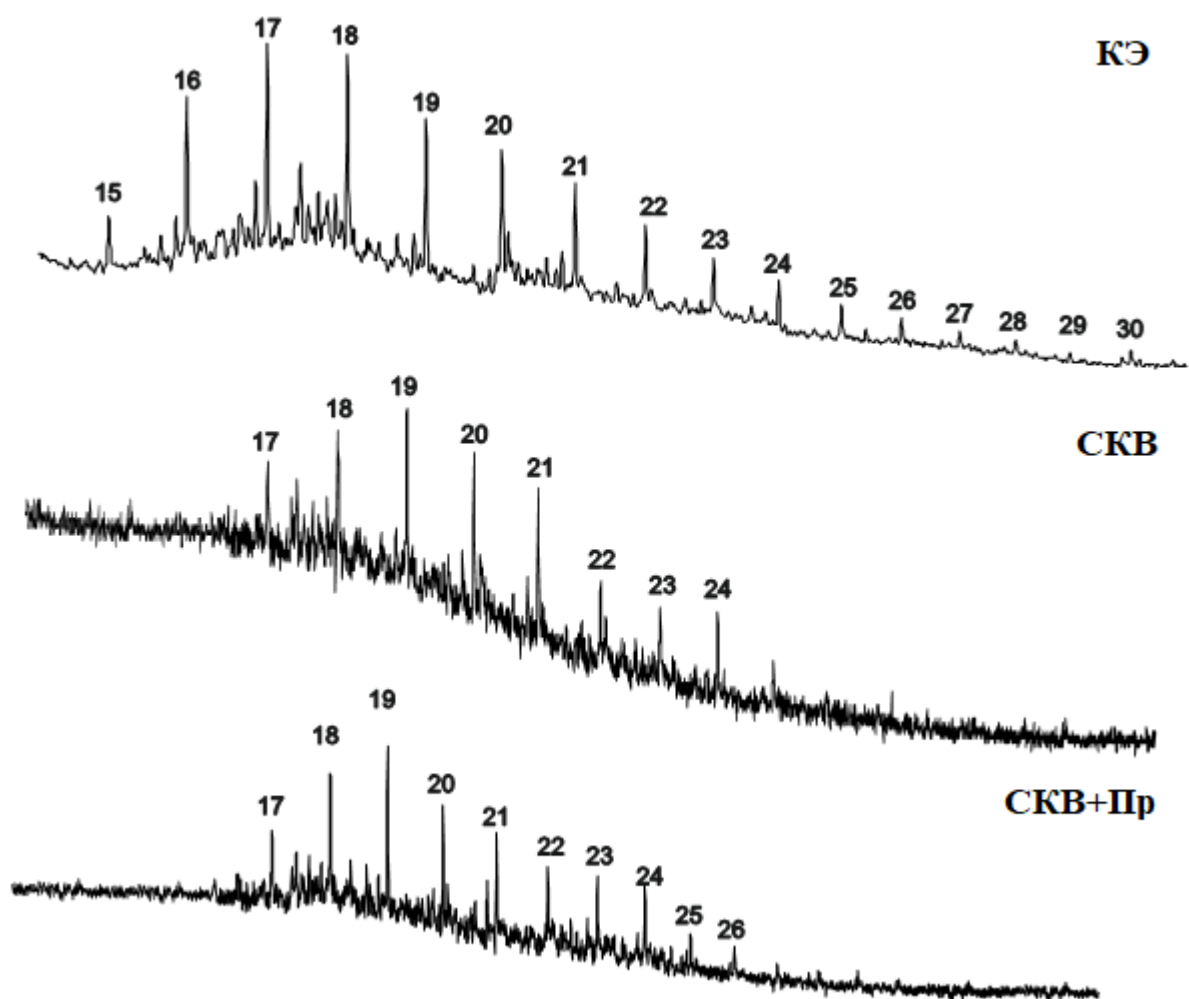


Рис. А. 2 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по иону с m/z 91
(*n*-алкилбензолы)

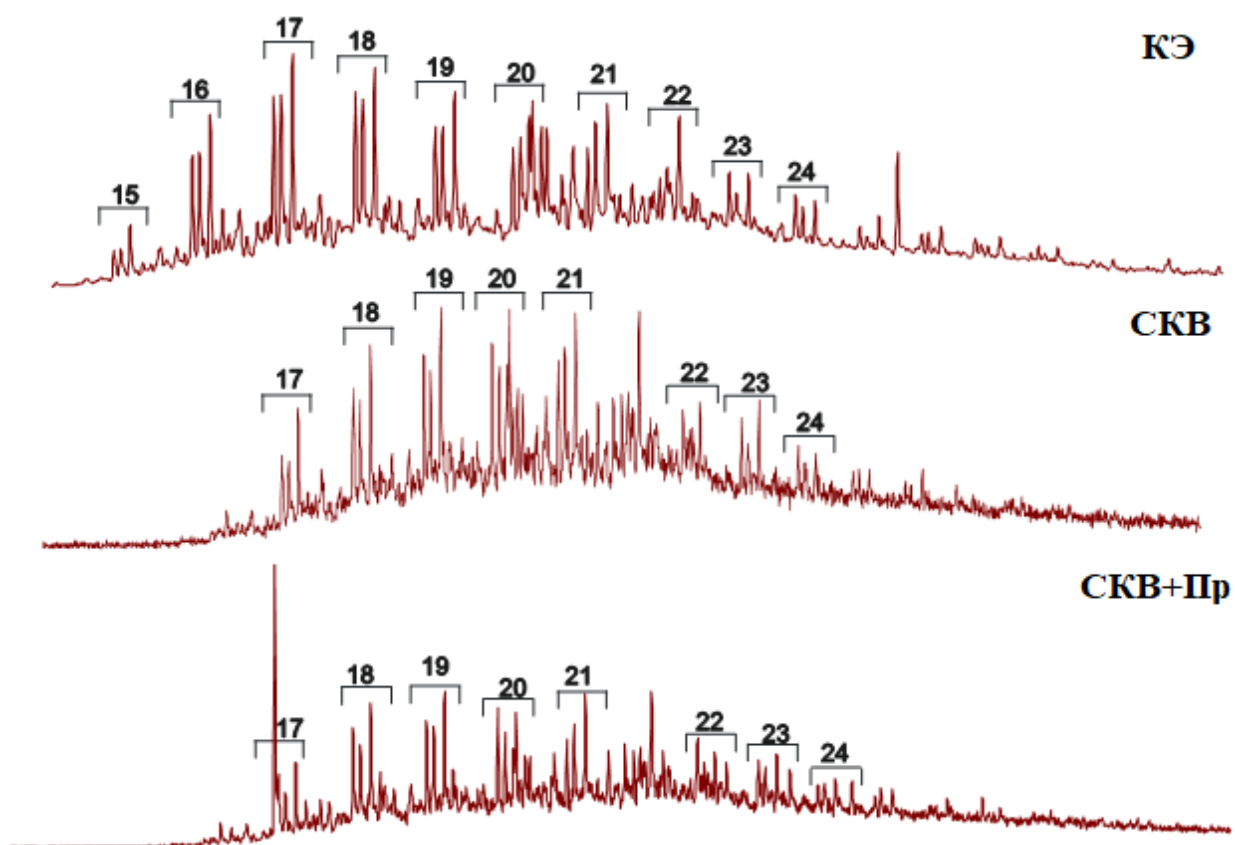


Рис. А. 3 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по иону с m/z 105 (метилалкилбензолы)

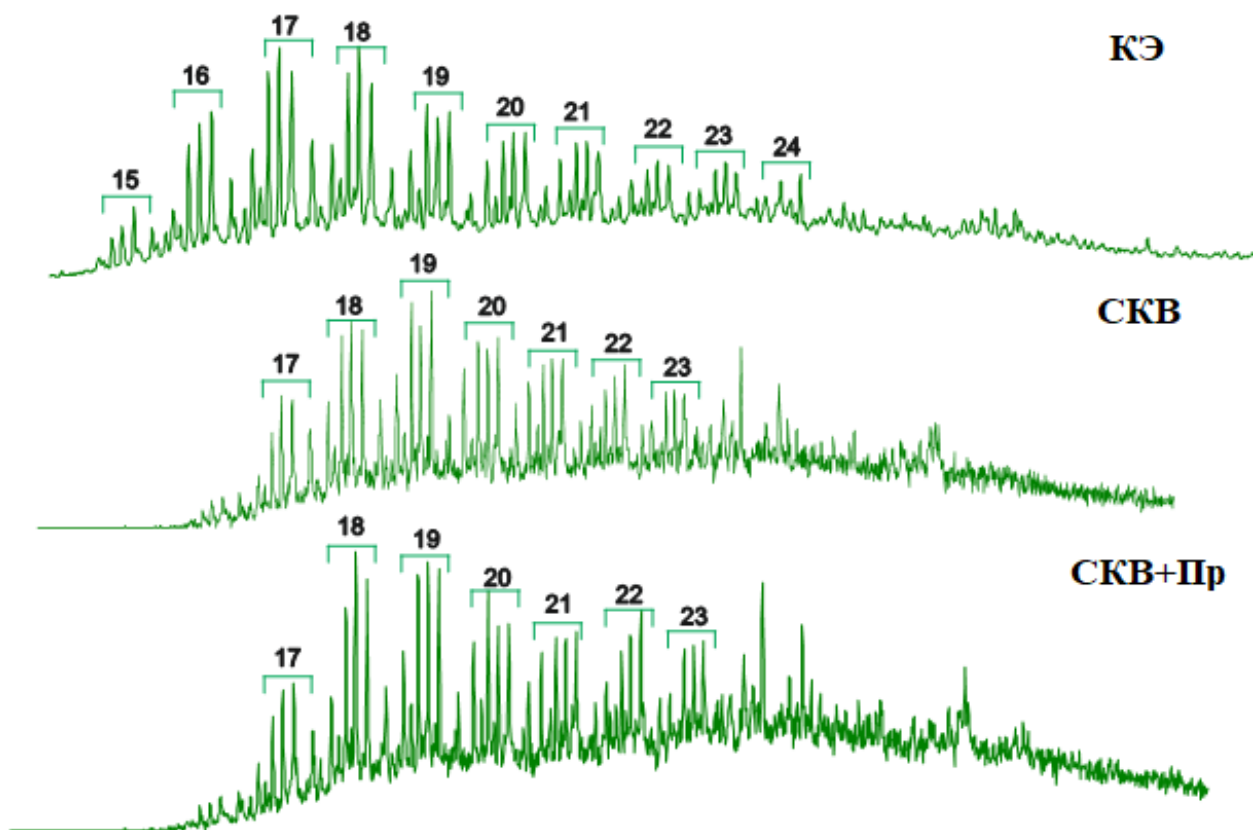


Рис. А. 4 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по иону с m/z 119
(диметилалкилбензолы)

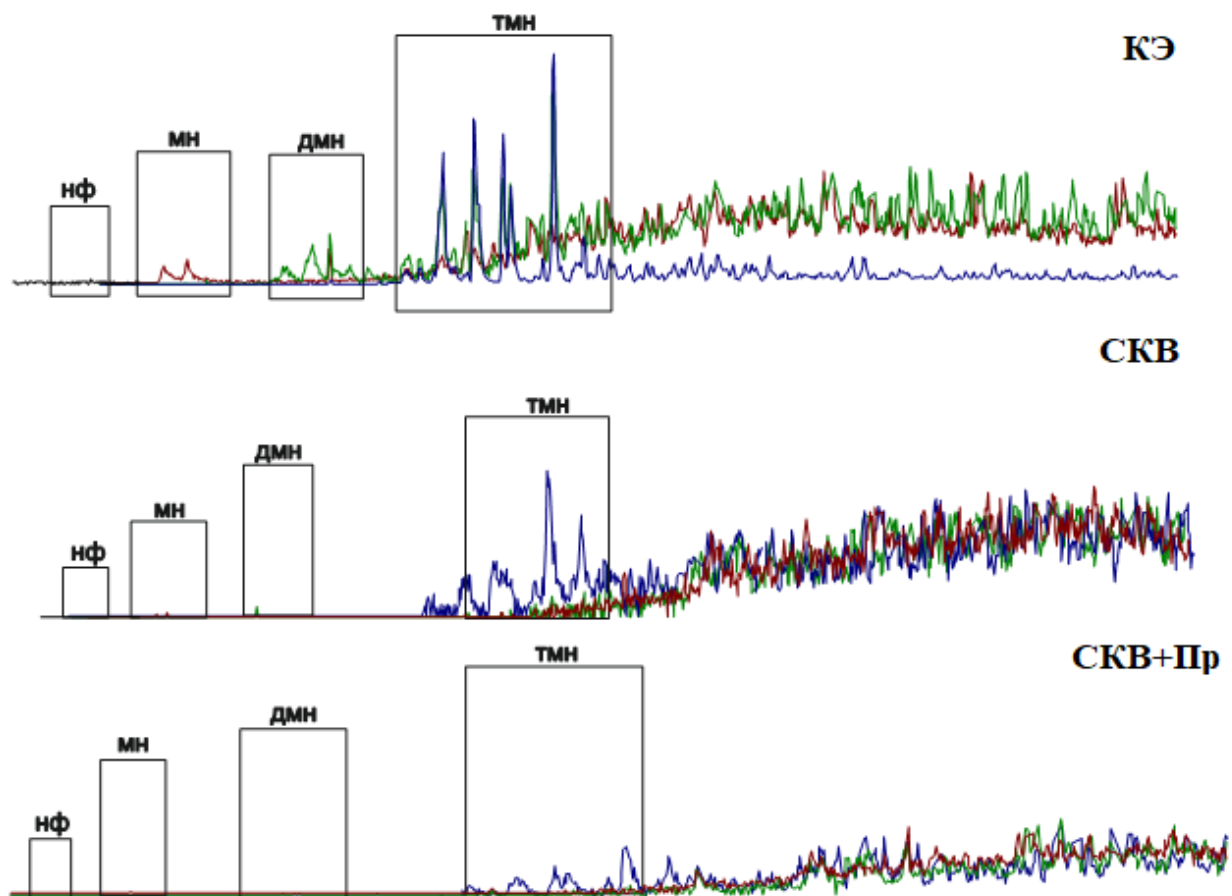


Рис. А. 5 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по ионам с m/z 128, 142, 156, 170 (нафталины)

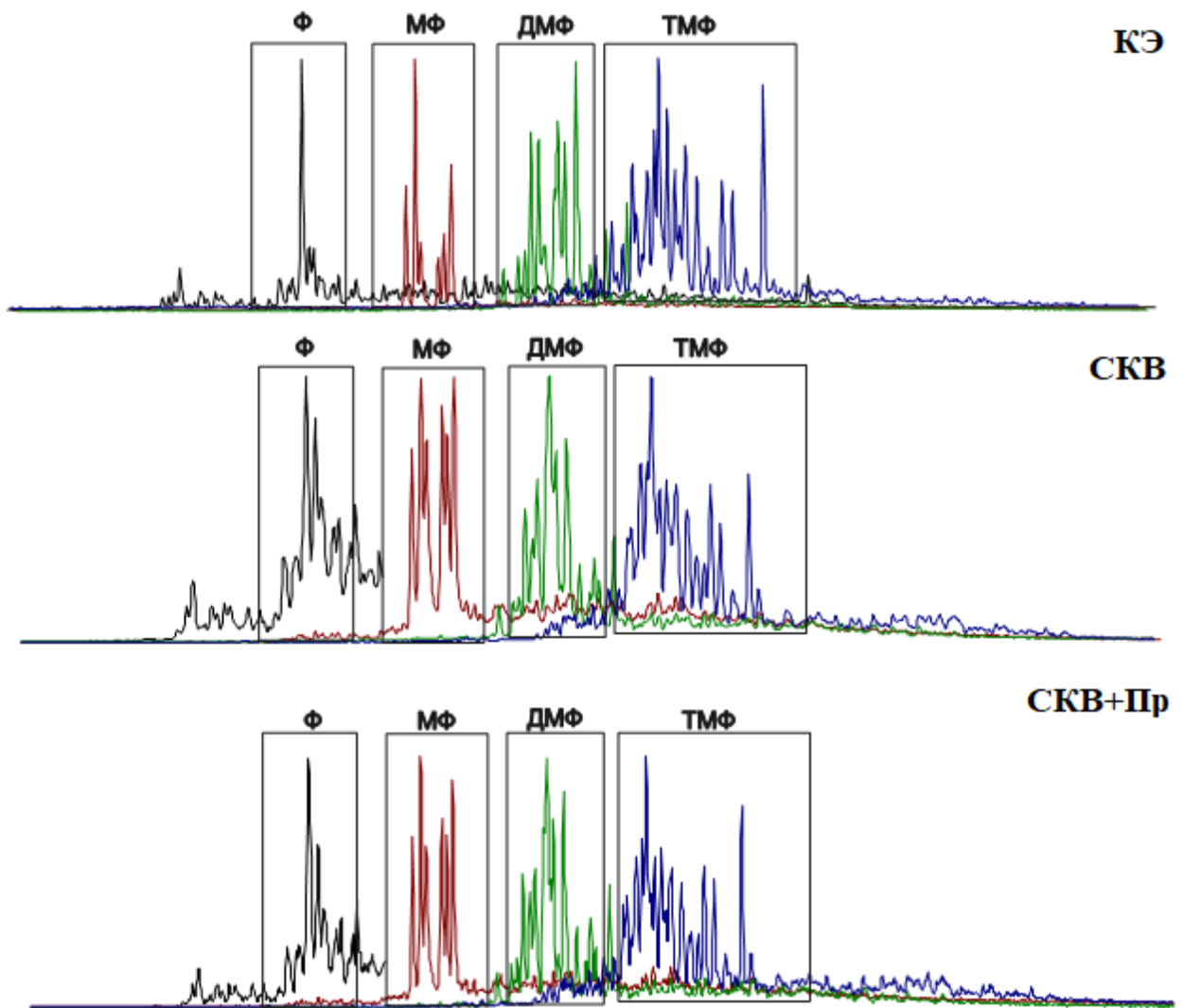


Рис. А. 6 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по ионам с m/z 178, 192, 206, 220 (фенантрены, антрацены)

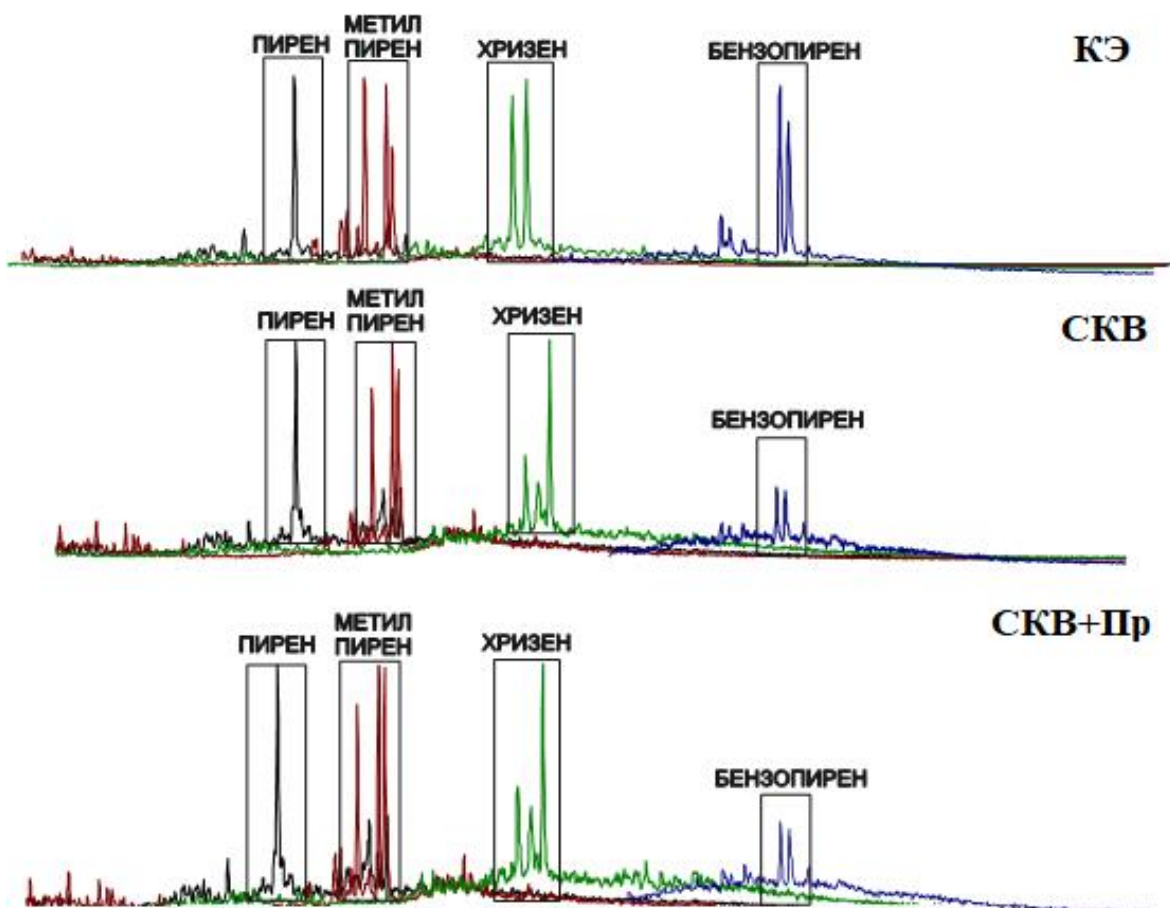


Рис. А. 7 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по ионам с m/z 202, 216, 228, 252 (Полициклические ароматические углеводороды)

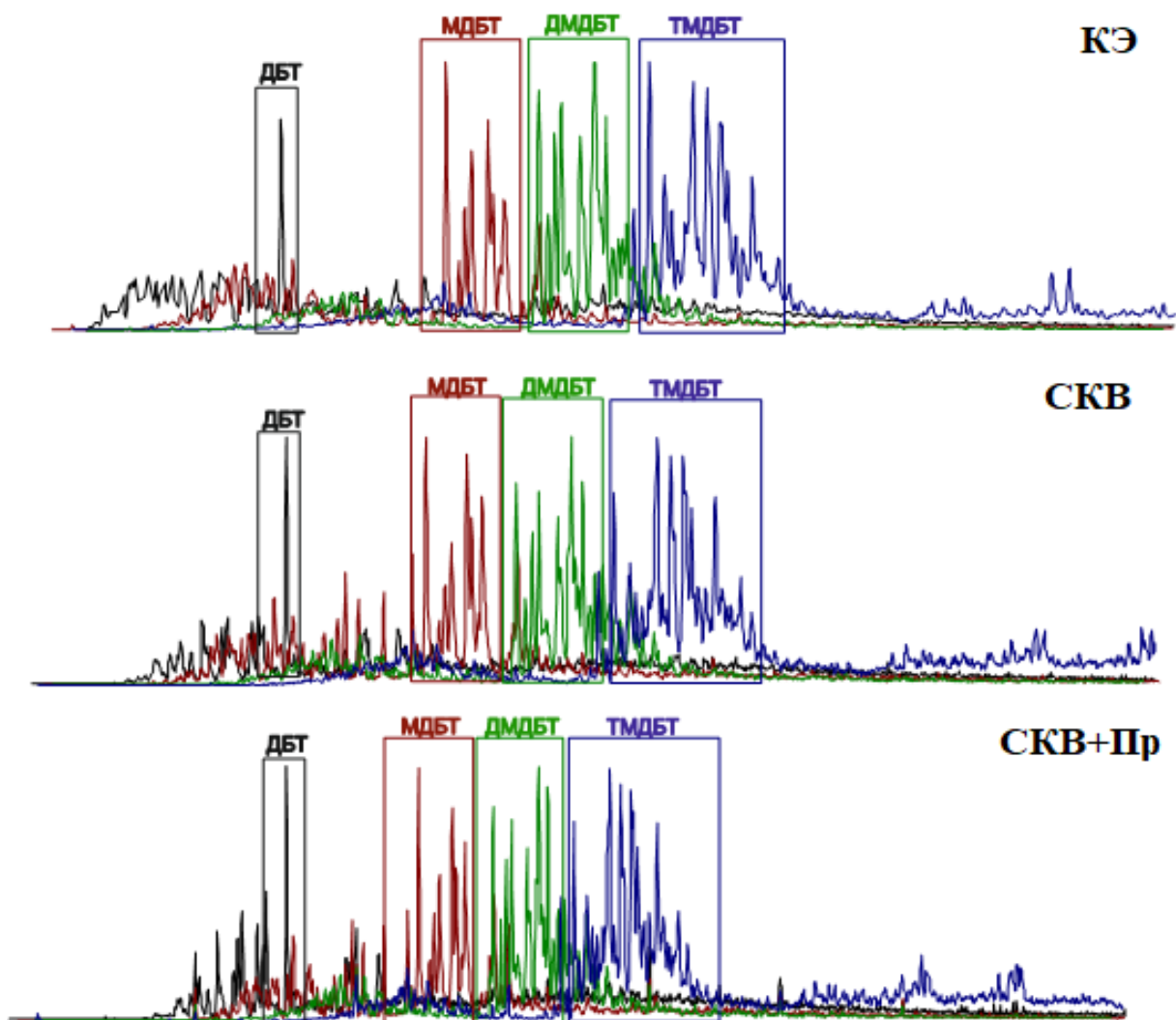
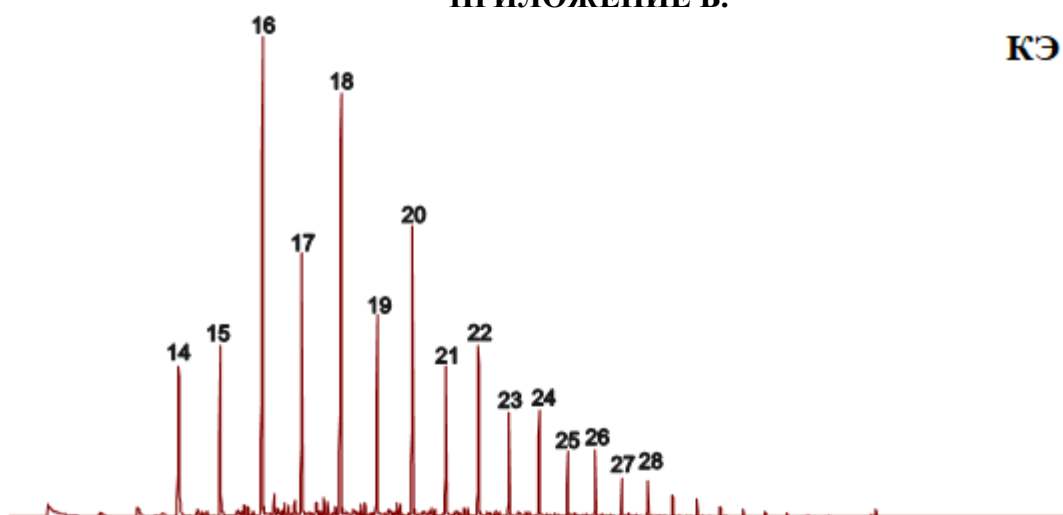


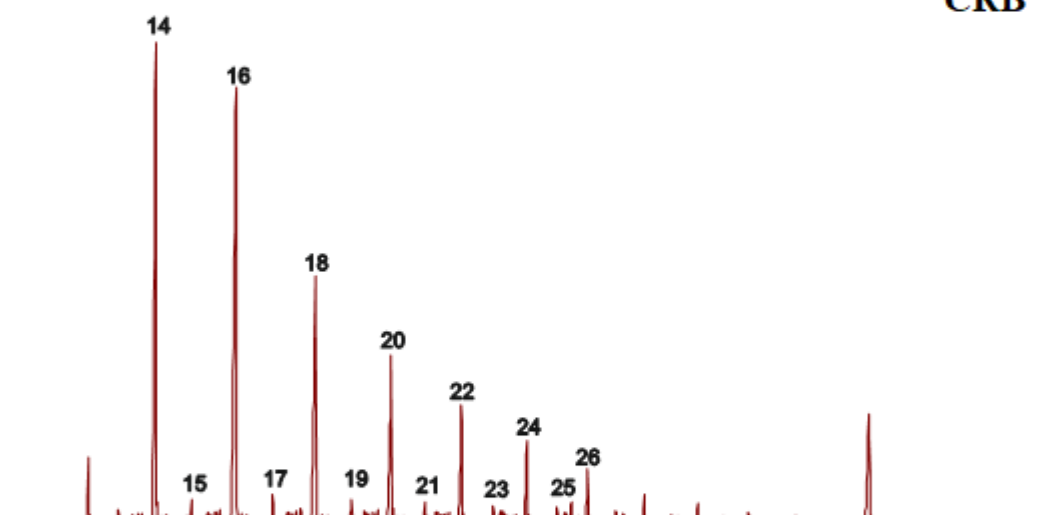
Рис. А. 8 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга смол по ионам с m/z 184, 198, 212, 226 (дибензотиофены)

ПРИЛОЖЕНИЕ Б.

КЭ



СКВ



СКВ+Пр

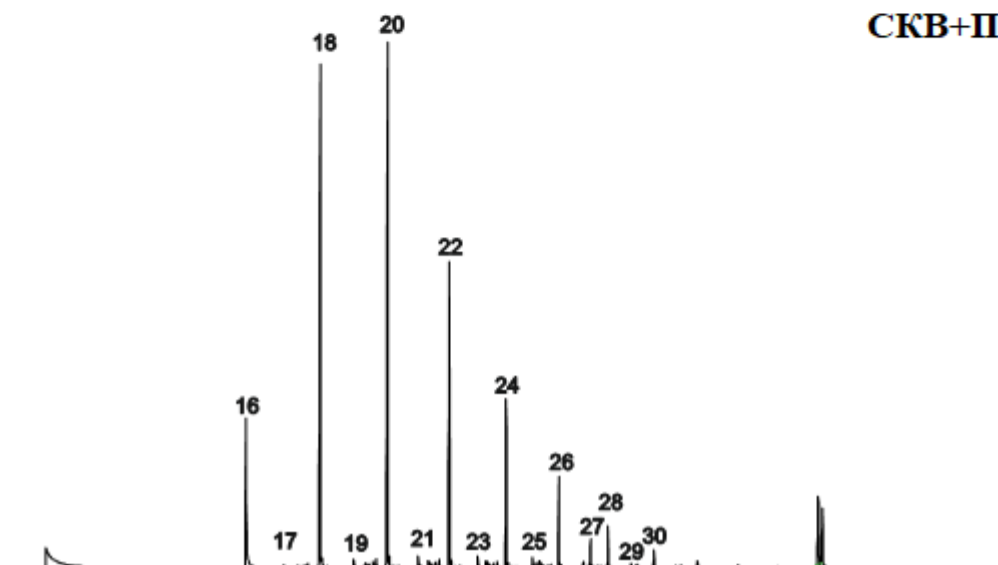


Рис. Б. 1 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по иону с m/z 57 (алканы)

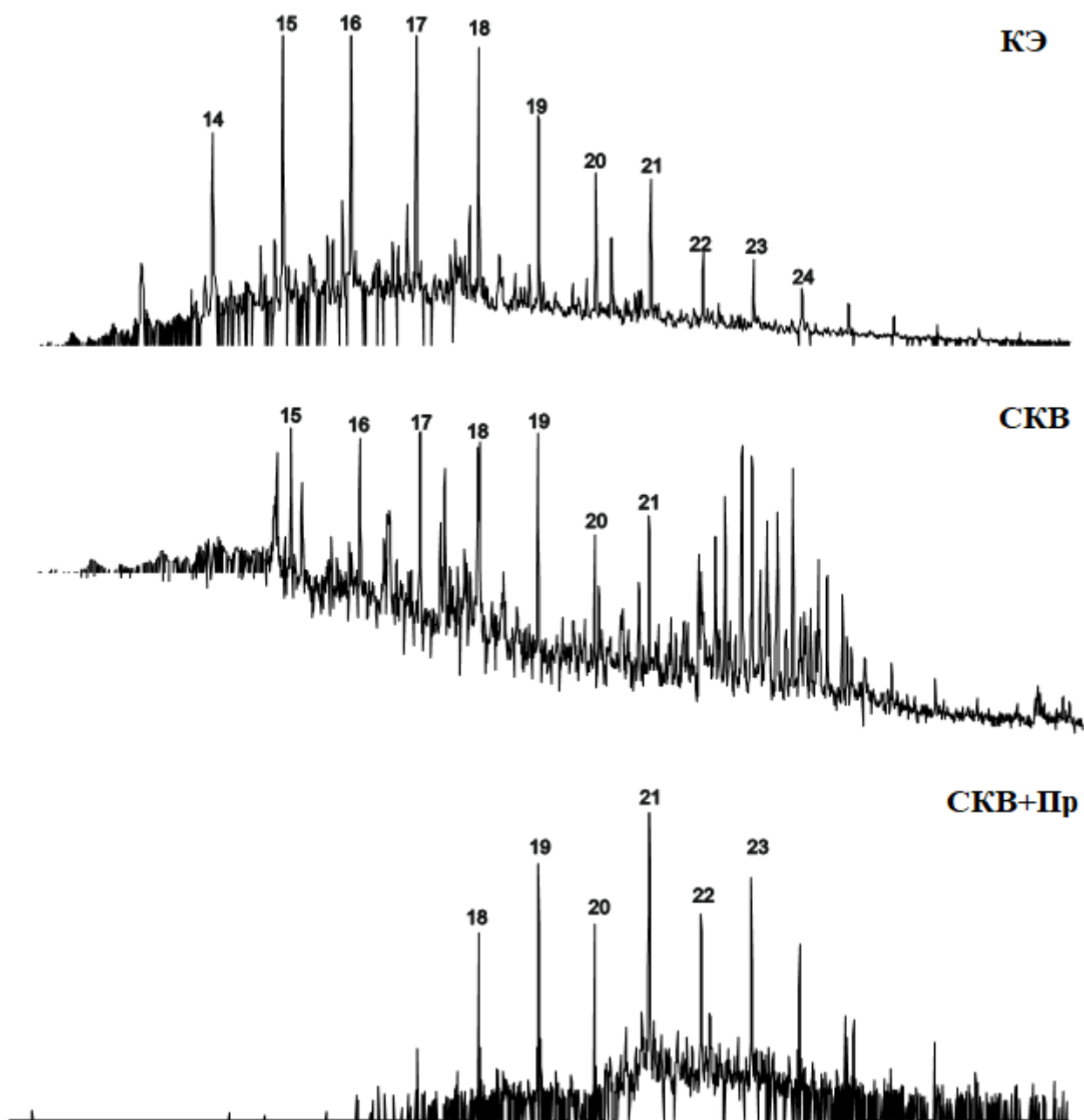


Рис. Б. 2 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по иону с m/z 91 (*n*-алкилбензолы)

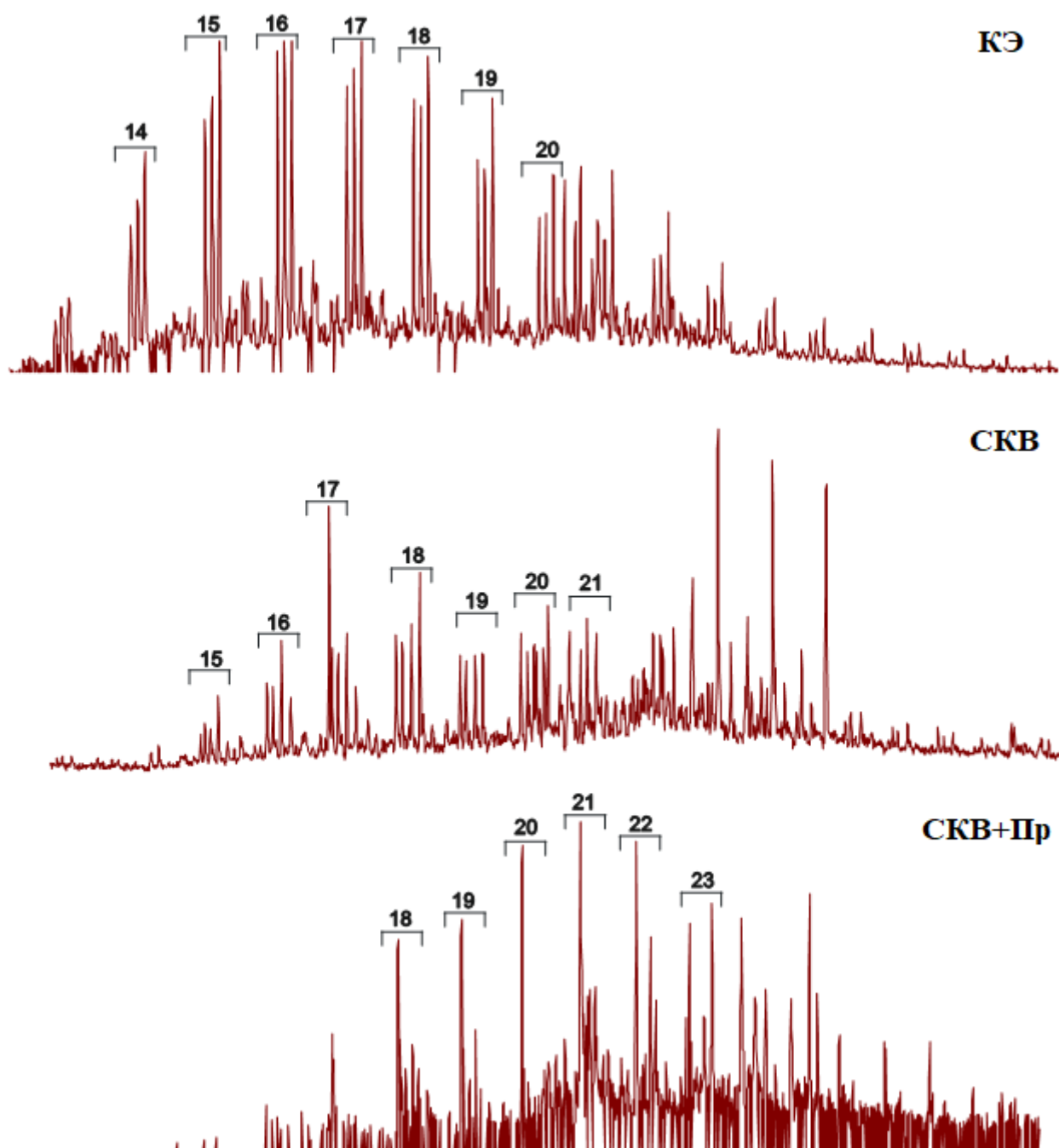


Рис. Б. 3 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по иону с m/z 105 (метилалкилбензолы)

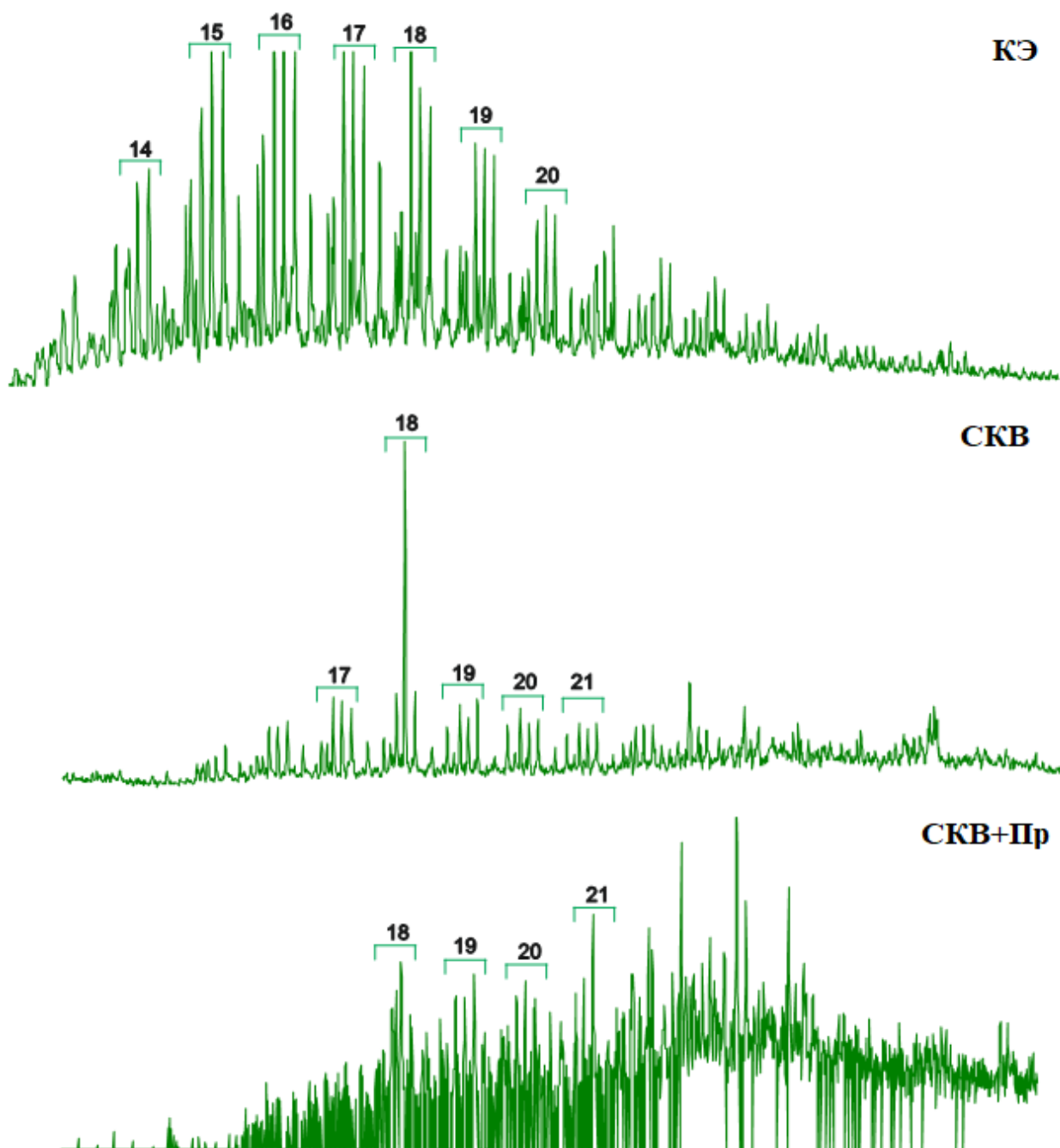


Рис. Б. 4 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по иону с m/z 119 (диметилалкилбензолы)

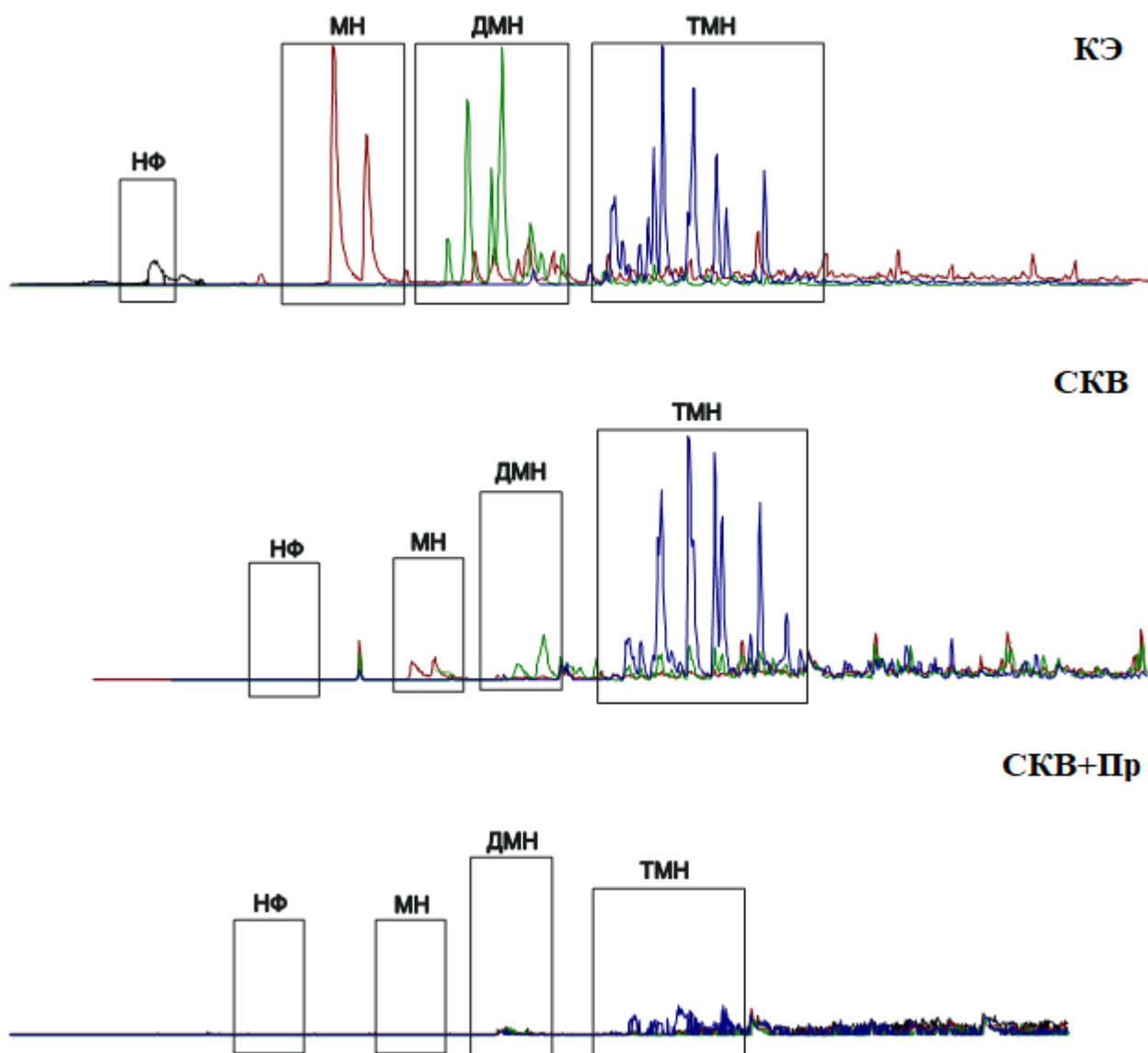


Рис. Б. 5 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по ионам с m/z 128, 142, 156, 170 (нафталины)

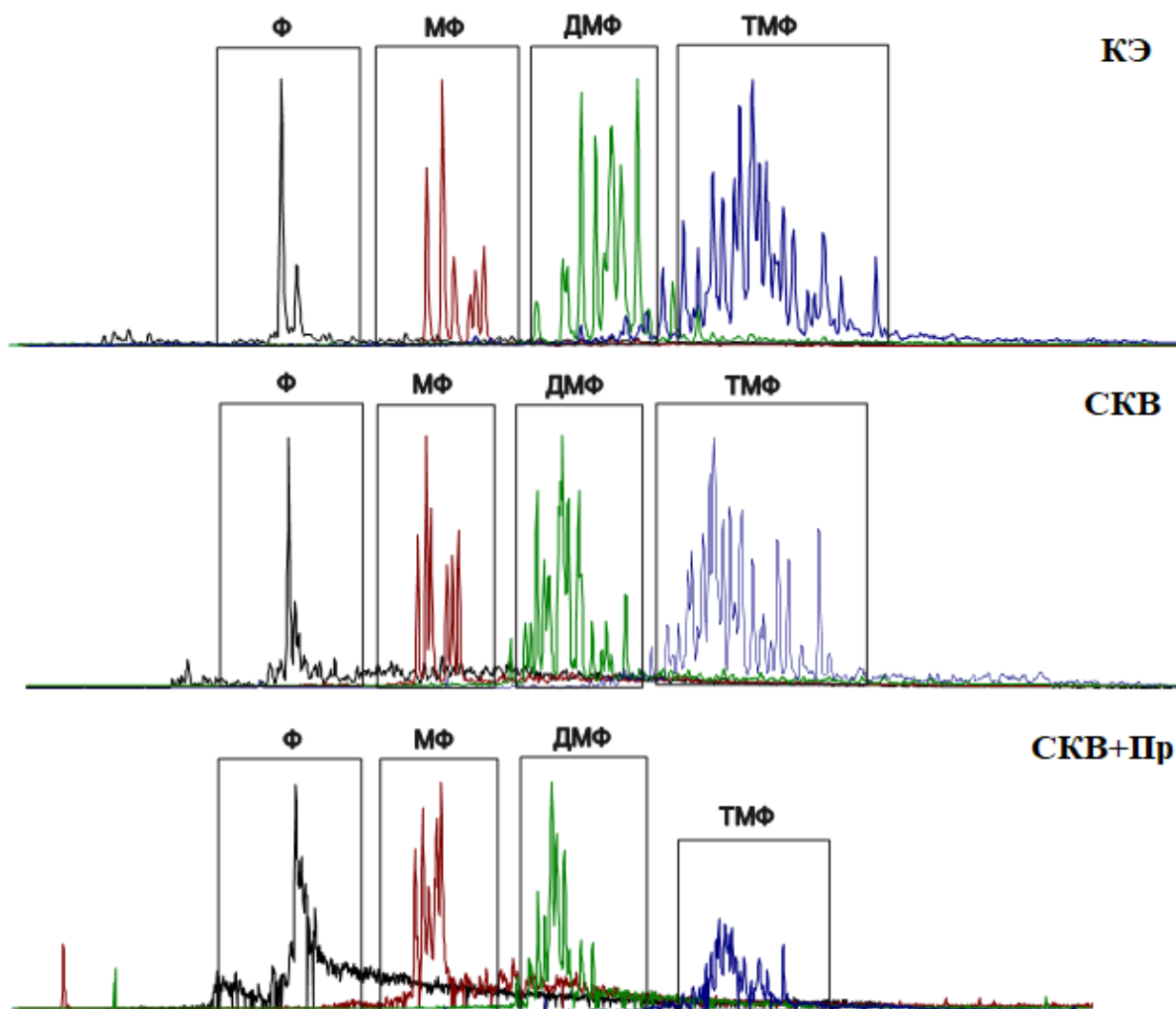


Рис. Б. 6 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по ионам с m/z 178, 192, 206, 220 (фенантрены, антрацены)

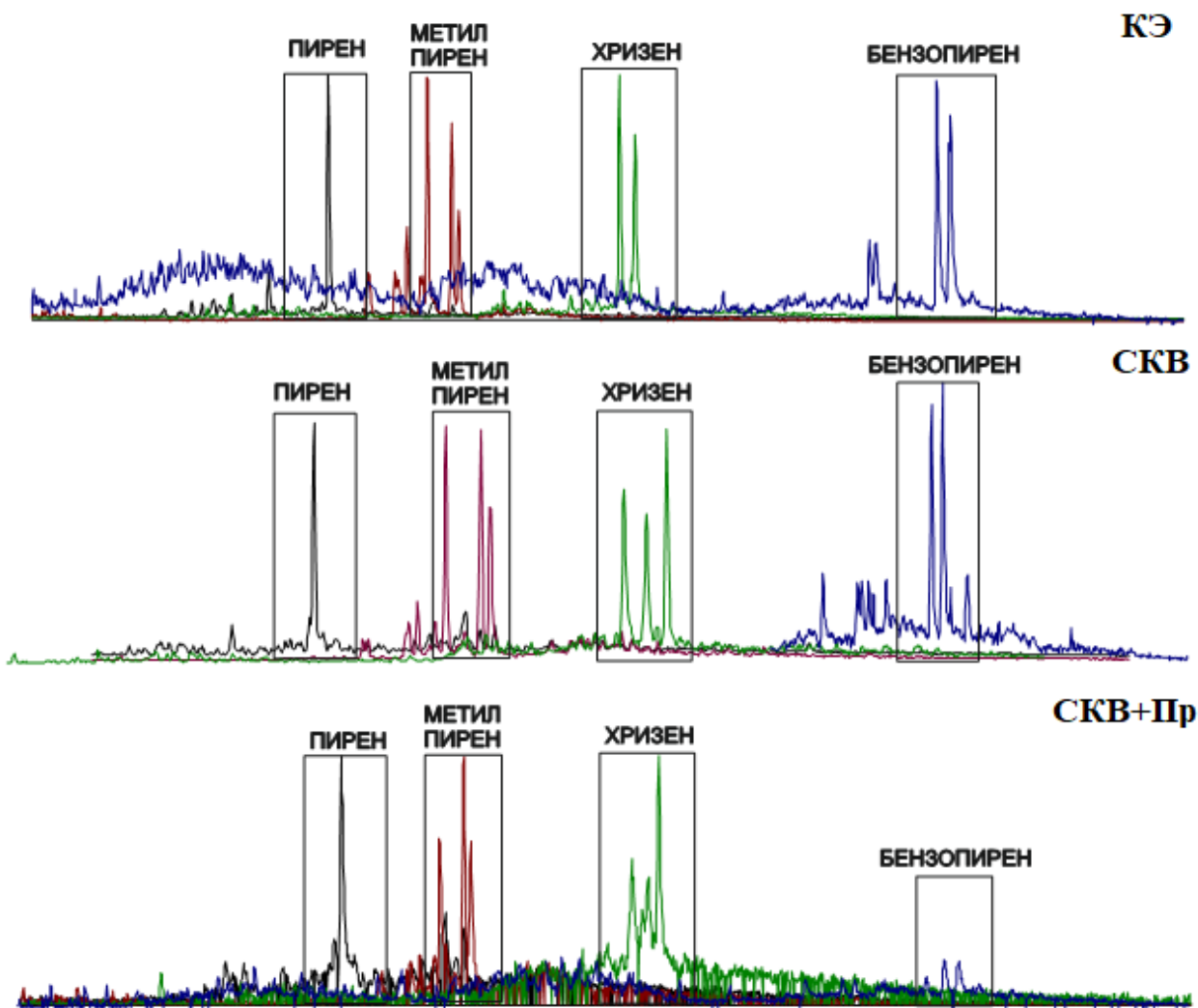


Рис. Б. 7 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по ионам с m/z 202, 216, 228, 252 (Полициклические ароматические углеводороды)

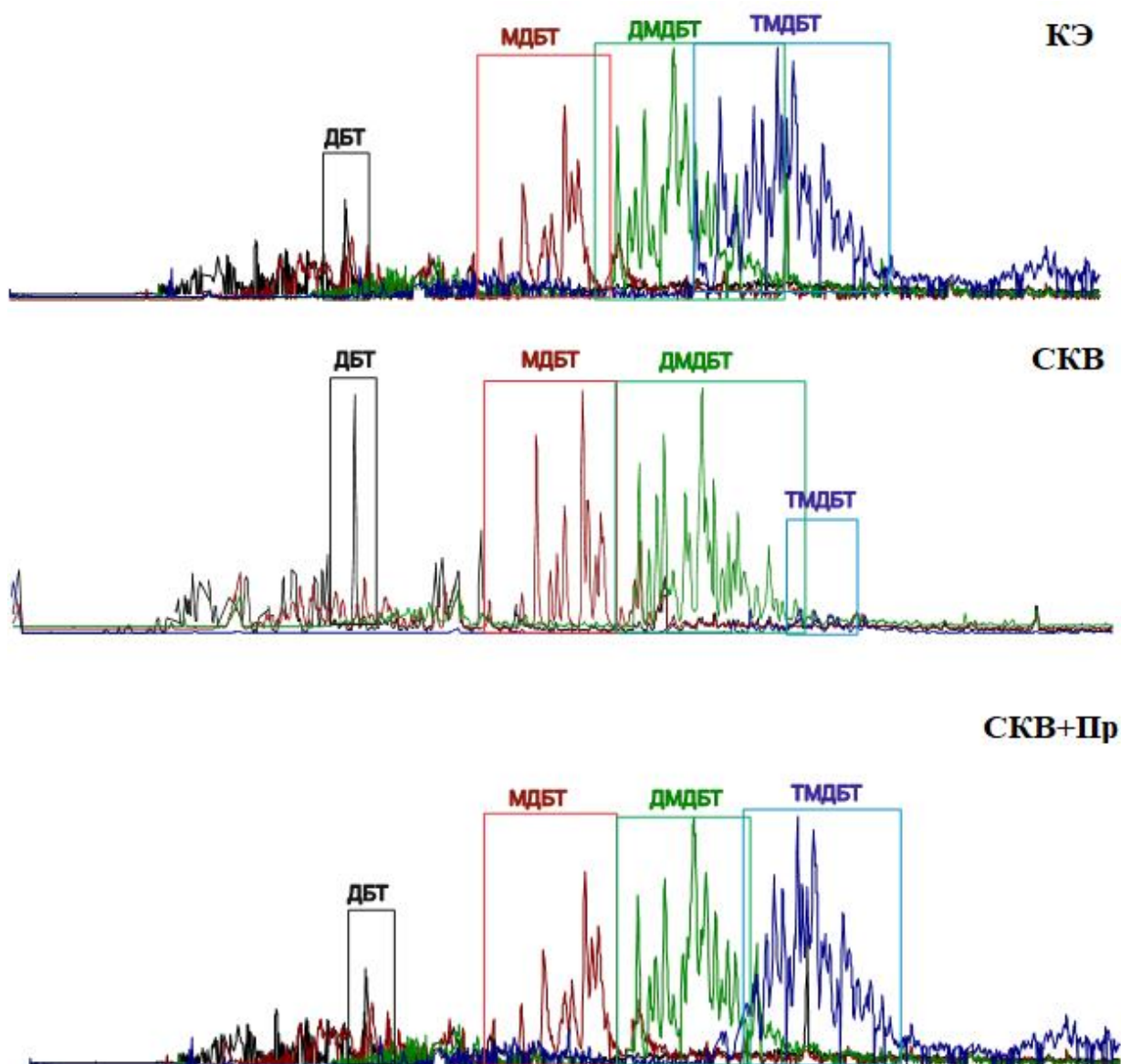


Рис. Б. 8 – Масс-хроматограммы масел продуктов крекинга асфальтенов по ионам с m/z 184, 198, 212, 226 (дибензотиофены)