

На правах рукописи



Нальгиева Хава Висангиреевна

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

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск-2026

Работа выполнена в Федеральном государственном учреждении науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН)

Научный руководитель: **Копытов Михаил Александрович**
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: **Каюкова Галина Петровна**
доктор химических наук, Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр РАН», Лаборатория химии и геохимии нефти, ведущий научный сотрудник

Корнеев Дмитрий Сергеевич
кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Югорский государственный университет», Высшая нефтяная школа, доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Защита состоится 30 сентября 2026 года в 14⁰⁰ ч. на заседании диссертационного совета 24.1.146.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук по адресу: 634055, г. Томск, пр. Академический, 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (https://petroleum.su/wp-content/uploads/2026/05/Nalgieva_dissertacionnaya_rabota-1.pdf).

Автореферат разослан _____ 2026 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Коваленко Елена Юрьевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Согласно прогнозам Международного энергетического агентства ожидается, что в период с 2022 по 2050 гг. мировое потребление энергии увеличится на 34 %. 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. 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. Однако рациональное использование такого сырья сдерживается его повышенной вязкостью и значительным содержанием смолисто-асфальтовых компонентов и гетероатомов.

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. 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.

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.

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:**

1. Получены новые данные о совместном влиянии СКВ и ацетилацетоната железа на превращения компонентов ТНО в термических процессах.
2. Установлены изменения состава и структуры смол и асфальтенов ТНО в среде СКВ в присутствии ацетилацетоната железа.
3. 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.

Работа выполнена в соответствии с планами НИР ИХН СО РАН в рамках проекта 2021-2025 гг. (Рег. № НИОКТР 121031200185-6).

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведено обоснование актуальности выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Рассмотрены термические методы переработки ТУС, обсуждены их основные преимущества и недостатки. Приведена общая характеристика и сведения о смолах и асфальтенах, входящих в состав ТНО. Представлен обзор современного уровня исследований по переработке различного сырья в сверхкритической воде. Рассмотрены данные ряда исследователей о превращении в СКВ высокомолекулярных соединений в лабораторных процессах в различных условиях.

Во второй главе представлены сведения об объектах исследования и описаны методы исследования. В качестве объектов исследования использовали: остатки атмосферной перегонки нефтей Усинского месторождения, Барсуковского и Зуунбаян, которые различаются по содержанию серы, смол и асфальтенов (табл. 1). А также смолы и асфальтены, выделенные из остатка нефти Усинского месторождения.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики нефтяных остатков (% мас.)

Показатели	асфальтены	смолы	масла	S	N	C	H	O
Остаток усинской нефти	8,5	37,0	54,5	2,41	0,71	85,42	10,28	1,18
Остаток нефти зуунбаян	0,4	25,5	74,1	0,10	0,72	86,91	11,12	1,15
Остаток барсуковской нефти	1,9	13,8	84,3	0,81	0,67	88,84	11,16	0,35

Согласно данным структурно-группового анализа смол и асфальтенов, выделенных из остатка усинской нефти, показано, что 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 (табл. 2). Усредненные молекулы асфальтенов имеют молекулярную массу значительно выше, чем у смол, среднее число структурных блоков в молекуле (m_a) составляет 3,9. Молекула содержит ~14 ароматических, 26 нафтеновых колец и 9 атомов в алкильных цепочках (C_n).

В качестве прекурсора катализатора в данной работе использовался ацетилацетонат железа (III). В ходе крекинга в СКВ прекурсор претерпевает превращения с образованием оксидов железа (рис.1). На основании полученных в лаборатории данных была определена навеска прекурсора – 0,0160 г. Соотношение объект исследования: вода составляло 1:25.

Таблица 2 – Средние структурные параметры молекул смол и асфальтенов, выделенных из нефтяного остатка

Параметры		Смолы усинского остатка	Асфальтены усинского остатка
Средняя молекулярная масса	а.е.м.	585	2280
Число атомов в усредненной молекуле	N	0,64	2,08
	S	0,51	2,44
	O	0,66	2,14
Кольцевой состав:	K _a	2,9	13,9
	K _n	8,5	26,3
Фактор ароматичности, %	f _a	29,8	34,5
Число углеродных атомов разного типа в усредненной молекуле:	C _a	12,4	56,1
	C _n	26,6	97,4
	C _п	2,7	8,9
Среднее число блоков в молекуле	m _a	1,5	3,9

Продолжительность эксперимента составляла 60 минут, температура – 450°C. Полученные после крекинга продукты исследовались комплексом физико-химических методов анализа. Представлены методики разделения жидких продуктов, определения фракционного состава. Угледородный состав газов крекинга определялся газовой хроматографией.

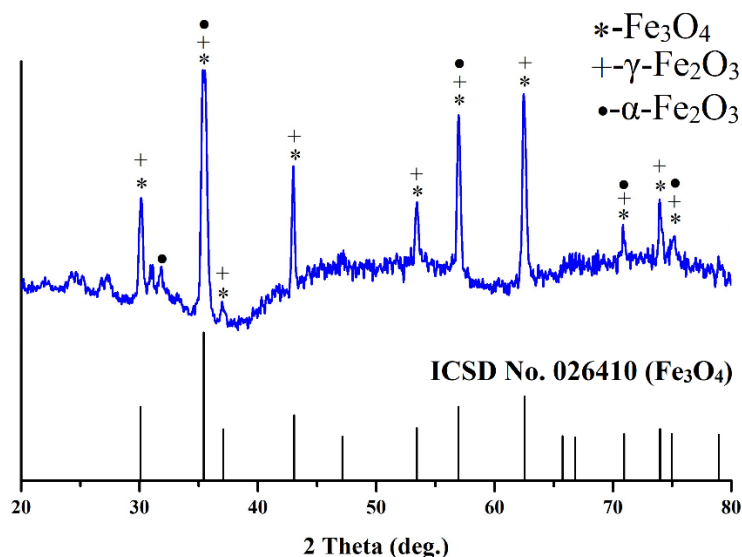


Рисунок 1 – Рентгенограмма частиц оксидов железа, полученных при крекинге ацетилацетоната железа

Представлена методика определения структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов на основании совместного использования данных элементного состава, средней молекулярной массы и ПМР-спектроскопии. Масла, выделенные из продуктов крекинга, анализировались ТСХ, ГХ/МС. Твердые продукты анализировали с помощью СЭМ, ТГА, РФА.

В третьей главе выявлены основные закономерности изменения компонентного состава продуктов крекинга различных остатков нефти в среде СКВ и в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора. Представлены результаты расчета структурно-групповых параметров усредненных молекул смол и асфальтенов остатка усинской нефти.

Влияние условий крекинга нефтяного остатка на состав продуктов

Для определения влияния температуры и продолжительности процесса на состав продуктов крекинга объектов исследования, были выполнены эксперименты по крекингу остатка усинской нефти при температурах 400, 450 и 500°C с варьированием продолжительности от 30 до 120 мин (рис. 2). Установлено, что повышение температуры и

продолжительности крекинга приводит к увеличению газообразования и интенсификации реакций конденсации высокомолекулярных компонентов в твердые продукты крекинга, что способствует снижению выхода целевых продуктов.

Анализ фракционного состава жидких продуктов крекинга (рис. 3) показал, что при увеличении температуры крекинга остатка содержание фракции н.к. – 200 °С увеличивается вследствие крекинга компонентов масел, из-за чего содержание фракции >360 °С снижается. Таким образом, при анализе фракционного состава жидких продуктов крекинга, полученных при температурах 400 и 450 °С, установлено, что наибольшее содержание светлых фракций достигается при температуре - 450 °С и продолжительности 60 мин. Исходя из полученных данных по выходам побочных продуктов крекинга и содержанию светлых фракций данные условия были выбраны как оптимальные.

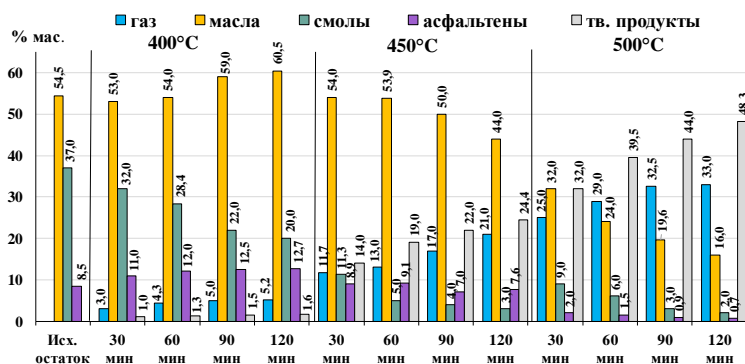


Рисунок 2 – Состав продуктов крекинга остатка усинской нефти

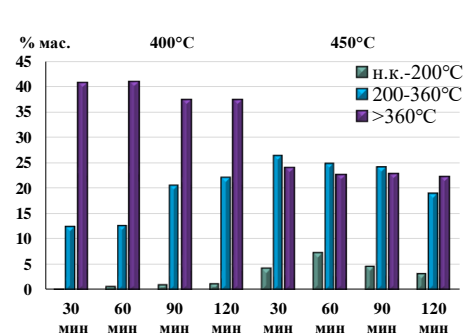


Рисунок 3 – Фракционный состав масел крекинга остатка усинской нефти

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

Проведение крекинга остатка как усинской, так и барсуковской нефти в среде СКВ по сравнению с контрольным экспериментом (КЭ) 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 (рис. 4). Введение в систему прекурсора катализатора (СКВ+Пр) приводит к интенсификации реакций крекинга смол, что отражается на увеличении содержания масел в составе жидких продуктов, вероятно это обусловлено их меньшей степенью деструкции, в результате также снижается выход газообразных продуктов. Кроме того, введение прекурсора способствует большему замедлению реакций конденсации в сравнении с СКВ (выход твердых продуктов снизился практически в 2,3 и 2 раза соответственно).

Отличием крекинга остатка нефти зуунбаян является то, что введение в систему прекурсора приводит к интенсификации реакций как конденсации, так и деструкции: смолы → масла → газообразные продукты. Вероятно, это связано как с исходным составом нефтяного остатка, так и с реакционной способностью его компонентов.

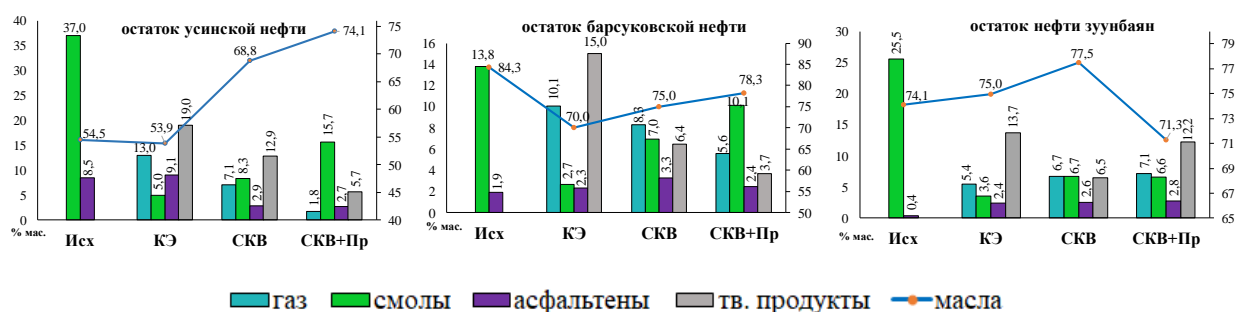


Рисунок 4 – Состав продуктов крекинга нефтяных остатков (450°C, 60 мин):

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

Методом прямого поиска (рис. 5) 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 [Д. Е. Дмитриев, А. К. Головки // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 2. – С. 118–125.]. В приведенной схеме маршруты k_2 , k_3 , k_4 , k_6 , k_8 и k_9 являются реакциями распада высокомолекулярных компонентов (смола, асфальтенов) и образования соединений с меньшей молекулярной

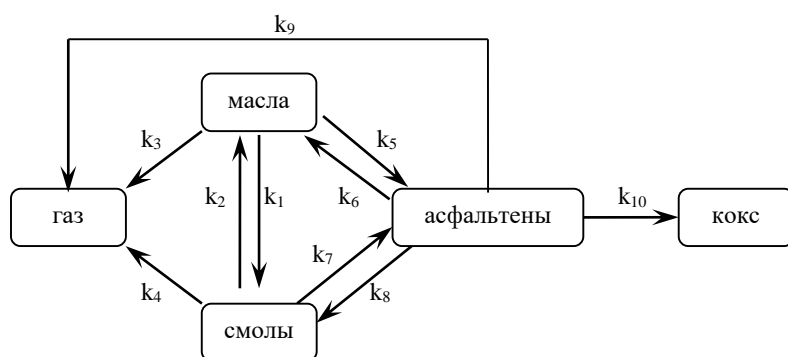


Рисунок 5 – Формализованный механизм термических превращений высокомолекулярный компонентов нефтяных остатков

массой, а маршруты k_1 , k_5 , k_7 и k_{10} – реакции конденсации. Согласно представленным в табл. 3 данным установлено, что в процессе крекинга 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 КЭ. 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. Соответственно, асфальтены и смолы разрушаются с образованием компонентов меньшей молекулярной массы, а не конденсируются до кокса как при термическом крекинге.

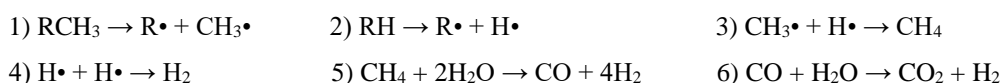
Таблица 3 – Константы скоростей реакций термических превращений компонентов остатков в различных условиях

Объект	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

Таблица 4 – Состав газообразных продуктов крекинга остатков в различных условиях

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
CO+CO 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
Остаток нефти зуунбаян			
H ₂	0,03	0,04	0,04
CH ₄	2,12	1,99	2,32
CO+CO 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
Остаток барсуковской нефти			
H ₂	0,04	0,04	0,03
CH ₄	3,03	2,27	1,77
CO+CO 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

Наличие оксидов углерода в газообразных продуктах КЭ (табл. 4) связано с термическим разложением кислородсодержащих функциональных групп. Образование углеводородных газов во всех экспериментах обусловлено разрывом связей С–С в алканах и отрывом алифатических заместителей. При крекинге остатков в среде СКВ и СКВ+Пр наблюдается увеличение выхода водорода и оксидов углерода по сравнению с КЭ (при пересчете в относительные проценты), что объясняется участием воды в реакциях с углеводородными компонентами и возможностью протекания реакции водяного газа:



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 крекинга этого остатка.

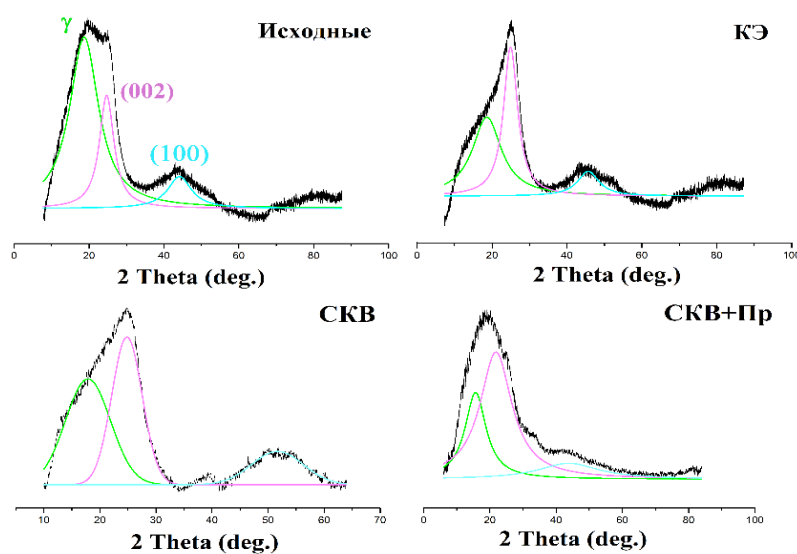
Изменение структурно-групповых характеристик смол и асфальтенов, полученных при крекинге остатка усинской нефти

Согласно данным СГА 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 (табл. 5). 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.

Таблица 5 – 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:	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
	O	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_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}	2,7	0,9	1,3	1,3	8,9	1,3	0,8	1,1
Н/С		1,20	1,02	1,11	1,01	1,17	0,74	0,86	0,79

При проведении крекинга в среде СКВ и СКВ+Пр основные преобразования в структуре молекул асфальтенов заключаются как в снижении числа структурных блоков, так в изменении соотношения ароматических циклов к насыщенным, что приводит к снижению



молекулярных масс и фактора ароматичности молекулы.

На дифрактограммах асфальтенов имеются характерные полосы в области $2\Theta = 19^\circ$ (γ), характеризующая наличие в них насыщенных структур (рис. 6). Область $2\Theta = 26^\circ$ и 44° (002 и 100) характеризует наличие конденсированных ароматических слоев.

Рисунок 6 – Дифрактограммы и кривые деконволюции основных полос асфальтенов

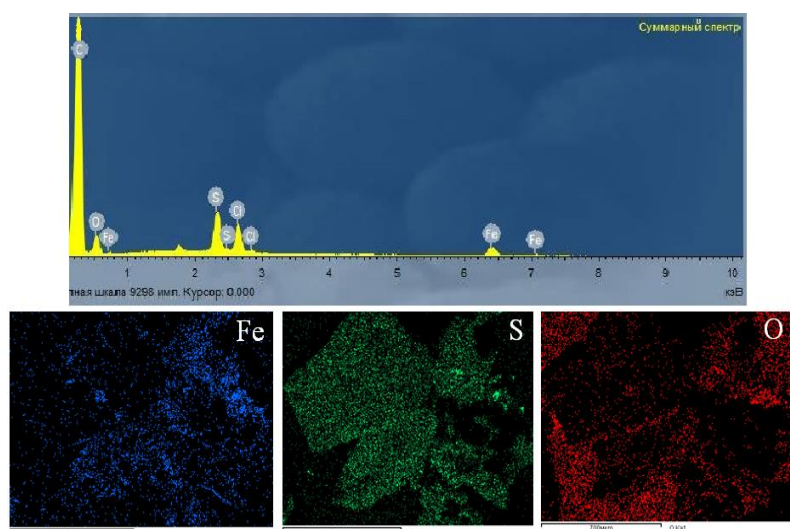
В таблице 6 представлены параметры макроструктуры асфальтенов крекинга нефтяного остатка. По сравнению с исходными асфальтенами, в асфальтенах КЭ увеличивается среднее количество слоёв в пачке с 5,89 до 6,15, также количество ароматических колец в слое и средний диаметр ароматических слоев. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (d_r) увеличивается с 5,79 до 5,95 Å. Крекинг в среде СКВ приводит к увеличению межслоевого расстояния в пачках и d_r .

Таблица 6 – Средние структурные параметры молекул асфальтенов, полученных в различных условиях

Образец	d_m , Å	d_r , Å	L_c , Å	M	L_a , 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

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 d_m возможно происходит за счет радикалов водорода, высвобождаемых из воды, которые мигрируют в пространство между ароматическими слоями, что в конечном итоге ослабляет π - π взаимодействие. 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 (d_m) увеличивается до 4,07, а также наблюдается увеличение расстояния между алифатическими цепями и нафтеновыми листами.



Согласно результатам анализа СЭМ-ЭДС (рис. 7): в условиях СКВ наблюдается формирование каталитических композитов со структурой ядро-оболочка, где ядро представляет собой оксиды железа, а оболочка сульфиды железа.

Рисунок 7 – СЭМ снимки катализатора и твердых продуктов, полученных при крекинге нефтяного остатка в среде СКВ+Пр и картирование элементов на поверхности

Как видно из рисунка 8b, с после крекинга в среде СКВ твердые продукты приобретают пористую поверхность, схожую с поверхностью губчатого кокса. Диаметр пор

варьируется от 20 до 50 μm . Пористая поверхность твердых продуктов указывает на диспергирующее действие воды.

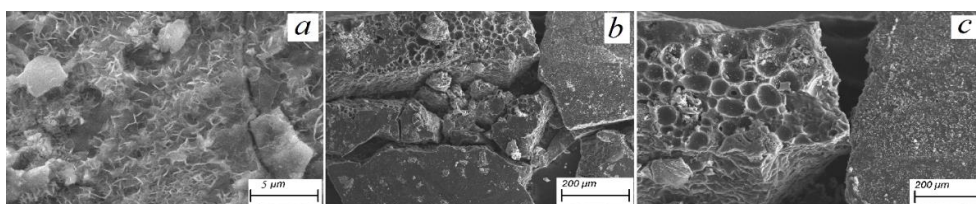


Рисунок 8 – Электронные микрофотографии твердых продуктов крекинга нефтяного остатка:
a – КЭ; *b* – СКВ; *c* – СКВ+Пр

В четвертой главе показаны результаты по конверсии смол и асфальтенов тяжелого нефтяного остатка в среде СКВ в присутствии прекурсора катализатора (триацетилацетоната 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.

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

При термическом воздействии (табл. 7) смолы подвергаются деструкции с образованием макрорадикалов, конденсация которых приводит к образованию вторичных смол и асфальтенов с дальнейшим формированием твёрдых продуктов (ТП). Проведение крекинга в среде СКВ приводит к подавлению процессов поликонденсации, выход ТП снижается в 3,8 раз. 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 с 31,4 до 22,1% мас.

Таблица 7 – Состав продуктов крекинга смол

Образец	Содержание компонентов, % мас.						
	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые продукты	н.к.-200°C	200-360°C
КЭ	4,5	58,3	5,2	3,5	28,6	0,17	21,86
СКВ	3,7	51,1	31,4	6,2	7,6	0,06	19,00
СКВ+Пр	3,9	54,7	22,1	6,7	12,7	0,05	17,82

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. 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.

Установлено, что наибольшее содержание светлых дистиллятных фракций н.к.-360°C наблюдается при термическом крекинге и составляет 22,03% мас. Проведение крекинга в среде СКВ и в присутствии прекурсора приводит к снижению содержания фракции н.к.-200°C до 0,06 и 0,05% мас. соответственно В ряду КЭ>СКВ>СКВ+Пр наблюдается постепенное снижение выхода фракции 200-360°C от 21,86 до 17,82% мас.

В процессе крекинга смол (КЭ) наибольшими значениями констант скоростей (табл. 8) 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 со 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 8 – 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

Определение группового состава масел крекинга смол осуществляли методом тонкослойной хроматографии (табл. 9). По данным группового состава в ЖП КЭ смол содержится 14,2% насыщенных УВ (НУВ) и 43,5% ароматических УВ. В процессе крекинга

Таблица 9 – Динамика изменения углеводородного состава масел крекинга смол

Условия	Содержание, % мас.					
	Нас. УВ	Ненас. УВ	Моно-	Би-	Три-	Полиарены
КЭ	14,2	0,6	2,7	6,6	13,6	20,5
СКВ	8,2	0,7	4,0	4,6	6,2	27,5
СКВ+Пр	12,0	0,5	3,4	3,6	8,1	27,1

смол ароматические УВ образуются в результате деструкции полициклонафтено-ароматического ядра смол, образуя как низкомолекулярные ароматические, так и

нафтеновые 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%). Возможно, катализатор оказывает влияние на конверсию вторичных смол, деструкция которых в результате разрыва С–С связей приводит к образованию алкильных радикалов, способных распасться 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 установлено, что 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. 9в). Значение соотношения низкомолекулярных *n*-алканов C₁₄-C₂₁ (нм) к высокомолекулярным C₂₂-C₄₁ (вм) равно 0,76.

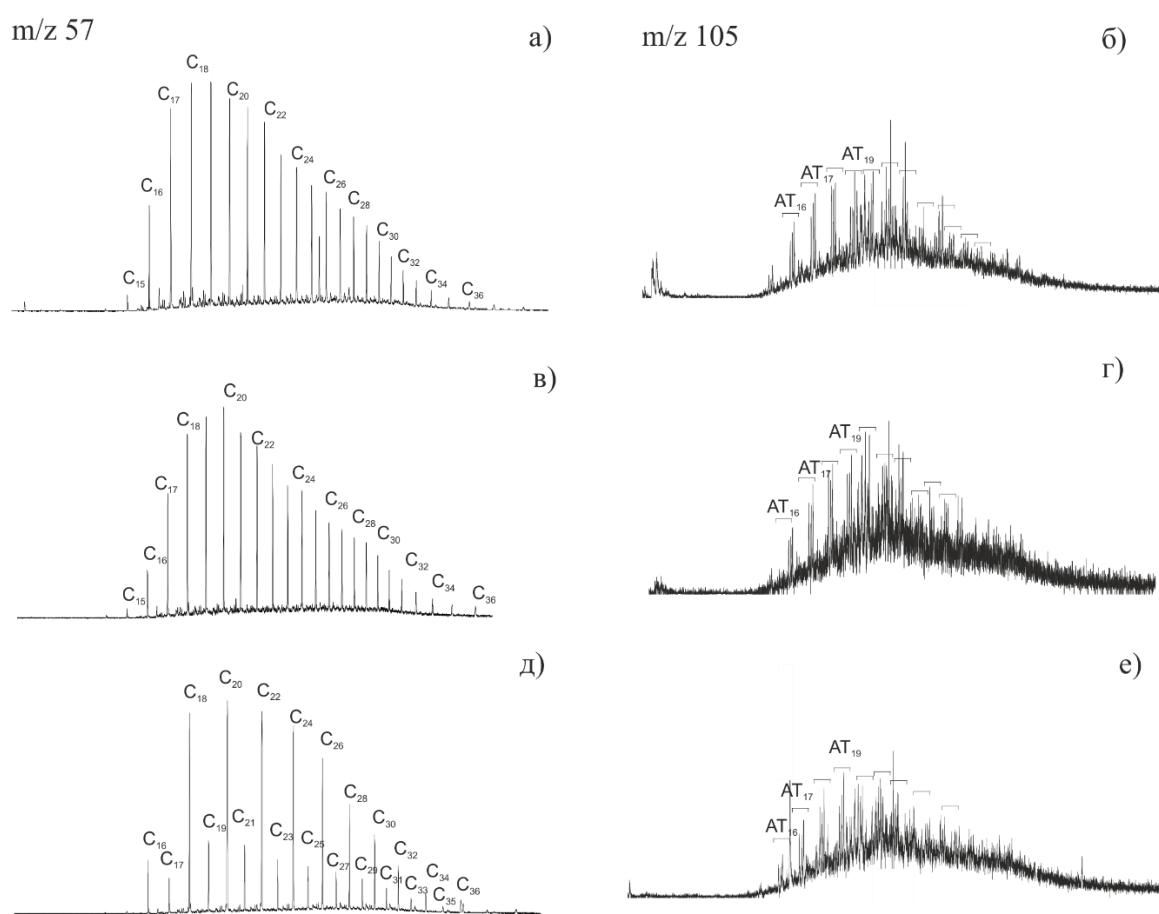


Рисунок 9 – Масс-фрагментограммы *n*-алканов (m/z 57) и метилалкилбензолов (АТ m/z 105) продуктов термического крекинга смол (а, б), крекинга в СКВ (в, г) и крекинга в СКВ+Пр (д, е)

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 9д кривая ММР *n*-алканов продуктов крекинга смол в условиях СКВ+Пр приобретает пилообразный характер в результате резкого снижения содержания нечетных гомологов. Среди ароматических УВ в продуктах крекинга смол идентифицированы соединения ряда бензола (моноарены), нафталина (биарены), фенантрена (триарены) и полиарены.

При термическом воздействии усредненные молекулы смол подвергаются деструкции, что приводит к изменению их структурных характеристик. В таблице 10 приведены структурно-групповые характеристики исходных смол и образовавшихся в процессе крекинга вторичных смол и асфальтенов.

Таблица 10 – Структурно-групповые характеристики исходных и вторичных смол

Параметры		Исх. смолы	Продукты крекинга смол					
			Вторичные смолы			Асфальтены		
			КЭ	СКВ	СКВ+Пр	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
Молекулярная масса	а.е.м.	585	320	330	418	267	659	810
Число атомов в усредненной молекуле:	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
Н/С		1,20	1,17	1,14	1,09	1,09	0,90	0,87
Фактор ароматичности	f_a	29,8	47,2	38,5	51,8	42,0	56,0	61,3
Число блоков в молекуле	m_a	1,5	1,3	1,2	1,6	1,2	2,1	2,5
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_p	2,6	3,3	1,3	3,6	0,9	1,2	1,1

При термокрекинге молекулы вторичных смол уменьшаются по сравнению с исходными смолами. За счет реакций dealкилирования 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 КЭ. 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: увеличивается фактор ароматичности и количество структурных блоков молекул; снижается Н/С; возрастает количество атомов азота, серы и кислорода в усредненной молекуле.

Методом РФА определены параметры макроструктуры асфальтенов крекинга смол (табл. 11). Результаты расчетов показывают общую тенденцию уменьшения параметров М и Lc в ряду КЭ>СКВ>СКВ+Пр. Для параметра dm наблюдается противоположная тенденция – его значения увеличиваются. Межслоевое расстояние в пачках (dm) больше, чем у графита (3,5Å) 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 11 – Средние структурные параметры молекул асфальтенов, образовавшихся при крекинге смол в различных условиях

Образец	dm, Å	dr, Å	Lc, Å	M	La, 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

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

Материальный баланс и вещественный состав продуктов термического крекинга асфальтенов в различных условиях представлен в табл. 12. 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.

Таблица 12 – Состав продуктов крекинга асфальтенов

Образец	Содержание компонентов, % мас.						
	Газ	Масла	Смолы	Асфальтены	Твердые продукты	н.к.-200°C	200-360°C
КЭ	6,0	4,0	21,8	1,2	67,0	0,01	2,28
СКВ	8,1	12,0	21,6	5,1	53,1	0,93	4,80
СКВ+Пр	5,9	38,5	9,0	4,9	41,7	2,25	16,00

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.

Из данных фракционного состава масел видно, что при крекинге в среде СКВ и СКВ+Пр содержание фракций н.к.-200°C и 200-360°C увеличивается по сравнению с КЭ. Выход фракции, выкипающей при 200-360°C, 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 dealкилирования ароматических УВ и деструкции новообразованных высокомолекулярных компонентов с образованием легких компонентов, которые накапливаются в составе масел.

При расчете кинетических параметров реакций термических превращений асфальтенов (табл. 13) было установлено, что при КЭ основными направлениями являются процессы уплотнения до ТП, о чем свидетельствует высокое значение константы k_{10} , и деструкции с образованием смол (k_8). Крекинг в среде СКВ способствует замедлению конденсации асфальтенов (k_{10} снижается в 1,6 раз) и приводит к смене направленности протекающих реакций: ускоряются реакции образования низкомолекулярных компонентов масел как при деструкции асфальтенов (k_6), так и смол (k_2).

Таблица 13 – 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, *10 ⁻² 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 ТП, как при КЭ. Таким образом,

проведение крекинга асфальтенов в среде СКВ и СКВ+Пр приводит к снижению выхода ТП, а также способствует ускорению образования компонентов ценных светлых фракций.

При крекинге в среде СКВ и СКВ+Пр происходит увеличение содержания насыщенных УВ (табл. 14). Прирост количества насыщенных УВ, вероятно, происходит за счет реакций деалкилирования ароматических УВ, а также отрыва алифатических заместителей. За счет избыточного давления в системе при крекинге в среде СКВ более активно протекают реакции крекинга вследствие которых наблюдается образование олефиновых УВ. Содержание моноароматических и биароматических соединений

Таблица 14 – Динамика изменения углеводородного состава масел крекинга асфальтенов

Условия	Содержание, % мас.					
	Нас. УВ	Ненас. УВ	Моно-	Би-	Три-	Полиарены
КЭ	1,4	-	0,4	0,4	0,7	1,0
СКВ	3,2	0,3	0,5	0,4	2,0	5,6
СКВ+Пр	14,8	0,4	1,5	1,9	5,4	14,5

Таблица 15 – Содержание насыщенных, ароматических и серосодержащих соединений в маслах, выделенных из продуктов крекинга

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)	-	1,5	4,3
Циклогексаны (m/z 82, 83)	1,2	0,2	0,6
Моноарены (m/z 91, 105, 119)	2,7	-	0,8
Биарены (m/z 128, 142, 156, 170, 184)	2,7	0,3	-
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	-	-
ДБТ (m/z 184, 198, 212, 226),	4,8	1,0	2,5
Нафтодобензотиофены (m/z 234, 248)	0,4	0,1	0,4
Фталаты (m/z 149)	0,1	0,5	6,1

сохраняется на одном уровне при КЭ и крекинге в среде СКВ и увеличивается при крекинге СКВ+Пр. Содержание более конденсированных компонентов (три- и полиароматические) увеличивается при крекингах в среде СКВ. Углеводородный состав жидких продуктов крекинга асфальтенов, проведенного в условиях СКВ, по качественным и количественным характеристикам отличается от состава масел КЭ (табл. 15). 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 в СКВ+Пр – 17,1 раза. Этот факт свидетельствует о том, что при крекинге в СКВ механизм трансформации асфальтенов существенно отличается от направленности их термических превращений при КЭ.

Анализ данных по составу *n*-алканов свидетельствует о том, что при крекинге в СКВ и СКВ+Пр увеличивается содержание высокомолекулярных гомологов по сравнению с низкомолекулярными, максимум в ММП сдвигается в сторону высокомолекулярных

соединений и приходится на n - C_{18} (рис. 10в, д). При этом, присутствие прекурсора не оказывает существенного влияния на соотношение нм/вм (C_{22}/C_{22+}), оно имеет значение равное 4,6, которое сопоставимо с таковым для СКВ – 4,9. Преобладание n -алканов с четным числом атомов углерода в молекуле над «нечетными» 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 термолизате СКВ+Пр идентифицировано незначительное количество метилзамещенных бензолов C_9 - C_{10} и метилалкилбензолов C_{16} - C_{18} (рис. 10е), которые отсутствуют в термолизате СКВ (рис. 10г), что свидетельствует о влиянии прекурсора на протекание вторичных реакций деалкилирования и деструкции.

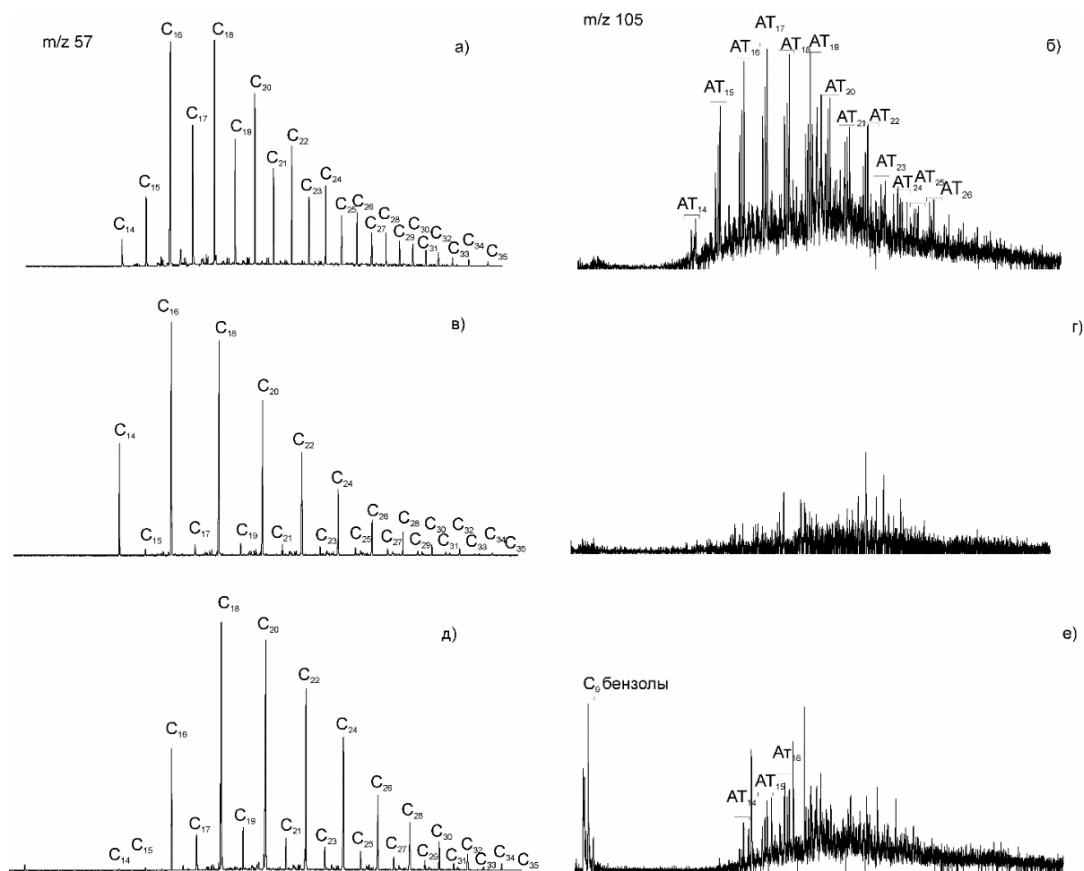


Рисунок 10 – Масс-фрагментограммы n -алканов (m/z 57) и метилалкилбензолов (АТ m/z 105) продуктов КЭ (а, б), крекинга асф. в СКВ (в, г) и крекинга асф. в СКВ+Пр (д, е)

Среди ароматических УВ в термолизате СКВ и СКВ+Пр 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. 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. 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 на направленность термических превращений асфальтенов. В термолизате крекинга асфальтенов в 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.

Смолы и асфальтены образующиеся после крекинга асфальтенов характеризуются низкой молекулярной массой и отношением Н/С (табл. 16). В средних структурных блоках увеличивается содержание кислорода и сокращается количество атомов серы и азота. 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. В среде СКВ ММ молекул вторичных асфальтенов резко снижается до 490 а.е.м., при этом наблюдается незначительное снижение f_a . 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.

Таблица 16 – Структурно-групповые характеристики исходных и вторичных асфальтенов

Параметры		Исх. асф.	Продукты крекинга асфальтенов					
			Смолы			Вторичные асфальтены		
			КЭ	СКВ	СКВ+Пр	КЭ	СКВ	СКВ+Пр
Молекулярная масса	а.е.м.	2280	385	360	348	1365	490	606
Число атомов в усредненной молекуле:	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	10,0
Н/С		1,17	1,05	1,09	1,13	0,92	0,94	1,08
Фактор ароматичности	f_a	34,5	35,6	24,2	46,1	77,6	60,1	61,4
Число блоков в молекуле	m_a	3,9	1,3	1,1	1,4	3,5	1,7	1,9
Кольцевой состав:	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_n	97,4	15,2	12,2	8,6	-	7,3	10,5
	C_p	8,9	1,3	1,8	3,0	20,9	4,7	4,9

Асфальтены (КЭ и СКВ), выделенные из продуктов крекинга имеют меньшее значение толщины пачки L_c , чем исходные асфальтены (табл. 17). Данные значения уменьшаются в ряду Исх>КЭ>СКВ. Увеличение среднего диаметра ароматических слоев (L_a) в ряду Исх<КЭ<СКВ<Пр может указывать на процессы ароматизации

полициклических нафтеноароматических структурных фрагментов молекул. Расстояние между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_r в асфальтенах, выделенных из продуктов термоллиза в сравнении с исходными асфальтенами сокращается в ряду КЭ>СКВ>СКВ+Пр.

Таблица 17 – Средние структурные параметры исходных и вторичных асфальтенов

Образец	$d_m, \text{Å}$	$d_r, \text{Å}$	$L_c, \text{Å}$	M	$L_a, \text{Å}$	Na
Исх.	3,57	5,79	17,47	5,89	16,64	6,24
КЭ	3,56	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

Заметное сокращение расстояния между ароматическими слоями d_m и насыщенными фрагментами d_r для образца СКВ может указывать на то, что в полученных структурах меньше насыщенных фрагментов. Что согласуется с увеличением диаметра ароматических слоев (L_a) и так же объясняется ароматизацией нафтеновых структурных фрагментов молекул.

Использование дейтерированной воды в качестве реакционной среды при конверсии асфальтенов с последующим анализом продуктов методом ИК-спектроскопии позволило доказать, что она химически участвует в превращении нефтяных компонентов.

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 мазуте.

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 ароматическими. 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 ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Нальгиева, Х. В. Характеристики макроструктуры остаточных асфальтенов и нерастворимых продуктов термолитического распада асфальтенов вакуумного остатка усинской нефти в сверхкритической воде / Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов, Е. А. Сударев // Башкирский химический журнал. – 2021. – Т. 28, № 4. – С. 56-61.
2. Нальгиева, Х. В. Характеристики продуктов деструкции смол и асфальтенов в сверхкритической воде / Х. В. Нальгиева, М. А. Копытов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 11. – С. 25-31.
3. 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.
4. 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.
5. Нальгиева, Х. В. Углеводородный состав продуктов термического и каталитического крекинга асфальтенов, полученных в среде сверхкритической воды / Х. В. Нальгиева, Г. С. Певнева, Н. Г. Воронцовская, М. А. Копытов // Химия твердого топлива. – 2025. – № 1. – С. 67-74.
6. Нальгиева, Х. В. Термический и каталитический крекинг смол нефтяного остатка в среде сверхкритической воды: углеводородный состав продуктов / Х. В. Нальгиева, Г. С. Певнева, Н. Г. Воронцовская, М. А. Копытов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2025. – № 10. – С. 28-34.
7. Нальгиева, Х. В. Влияние сверхкритической воды и ацетилацетоната железа (III) на состав продуктов крекинга нефтяных остатков / Х. В. Нальгиева, А. В. Гончаров, Г. С. Певнева // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2026. – Т. 69, № 7. – С. 109-117.
8. Свидетельство на ноу-хау «Лабораторный автоклав высокого давления для исследования высокотемпературных водных процессов» / М.А. Копытов, С.Ю. Ерофеев, С.В. Бояр, Х.В. Нальгиева. Приказ № 55 от 03.06.2022 г.