

УДК 665.64,66.092,544.032

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО И КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА АСФАЛЬТЕНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

© 2025 г. Х. В. Нальгиева^{1,*}, Г. С. Певнева^{1,**},
Н. Г. Воронцовская^{1,***}, М. А. Копытов^{1,****}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

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

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

***e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

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

Поступила в редакцию 04.12.2024 г.

После доработки 24.12.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Изучен углеводородный состав масел продуктов крекинга асфальтенов. Эксперименты проводились в трех различных режимах: без использования добавок (без воды и катализатора — контрольный эксперимент), в среде сверхкритической воды без катализатора и в среде сверхкритической воды с катализатором на основе оксидов железа. Крекинг проводили в реакторе при температуре 450°C, продолжительность эксперимента составляла 60 мин, катализатор получали *in situ* из трис-ацетилацетоната железа(III). Индивидуальный углеводородный состав масел, выделенных из продуктов крекинга, был определен с помощью хромато-масс-спектрального анализа на квадрупольной системе GCMS-QP5050A “Shimadzu”. Углеводородный состав продуктов крекинга асфальтенов, полученных в среде сверхкритической воды, отличается по качественным и количественным характеристикам от продуктов, полученных без воды. При крекинге асфальтенов в среде воды существенно меняется состав по сравнению с “контрольным экспериментом”, отмечается увеличение доли насыщенных углеводородов. В продуктах крекинга, полученных в среде воды с добавлением катализатора, также доминируют насыщенные углеводороды, при этом существенно увеличивается содержание фталатов, алкенов и серосодержащих соединений.

Ключевые слова: *сверхкритическая вода, асфальтены, крекинг, наночастицы, оксиды железа, магнетит, гематит, маггемит, масла, углеводородный состав масел*

DOI: 10.31857/S0023117725010097 EDN: KTREGC

ВВЕДЕНИЕ

Вовлечение в глубокую переработку тяжелого углеводородного сырья (ТУС) является важным этапом в расширении сырьевой базы нефтехимической промышленности. Однако из-за высокой вязкости, низкого отношения Н/С, высокого содержания гетероатомов и склонности к образованию коксоподобных продуктов создаются значительные проблемы в добыче и последующей переработке такого сырья. Два основных подхода переработки (удаление углерода

и добавление водорода) имеют свои недостатки, которые, в свою очередь, побуждают к поиску новых технологий облагораживания ТУС [1, 2]. Поиск лучших и более выгодных методов облагораживания ТУС позволит улучшить существующие процессы, а также будет способствовать разработке новых подходов. Одним из перспективных направлений может быть использование сверхкритической воды (СКВ).

В ряде работ были рассмотрены различные области применения сверхкритической воды (СКВ), включая ее использование для очистки

пластовых вод, утилизации пластиковых отходов, переработки различных канализационных отходов и биомассы и т.д. [3–7]. В работах [8–11] представлены исследования реакций окисления в сверхкритической воде с целью утилизации токсичных органических отходов. Изучение имеющихся публикаций позволяет оценить, насколько широко сверхкритическая вода может применяться в качестве дешевого и доступного реагента и растворителя. Но на данный момент в литературе мало информации о механизмах, лежащих в основе конверсии отдельных компонентов ТУС, таких как смолы и асфальтены, в среде СКВ [12]. Важно отметить, что именно наличие этих компонентов усложняет переработку за счет повышенного содержания в них гетероатомов, большой молекулярной массы и высокой степени конденсации. Нехватка данных затрудняет полноценное понимание механизмов трансформации этих компонентов в среде СКВ. Более детальное изучение влияния воды поможет в установлении взаимосвязей между составом и структурой исходного сырья и физико-химическими закономерностями его переработки в сверхкритической воде.

Цель работы — изучение влияния каталитической добавки на основе оксидов железа, полученных *in situ* из трис-ацетилацетоната железа(III), на углеводородный состав продуктов крекинга асфальтенов в среде сверхкритической воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали асфальтены, выделенные из остатка Усинской нефти, характеристики которых представлены в работе [13]. Осаждение асфальтенов из остатка нефти проводили по стандартной методике путем разбавления *n*-гексаном в объемном соотношении 1 : 40, полученную смесь выдерживали сутки в темном месте, затем выпавший осадок отфильтровывали через бумажный фильтр “синяя лента”. После фильтрации из осажденных асфальтенов экстрагировали остатки мальтенов *n*-гексаном, затем полученный образец сушили при 60°C в вакуумной печи в течение 6 ч.

Для крекинга использовали автоклав объемом 13 см³, изготовленный из коррозионно-стойкого сплава ХН65МВУ. Соотношение асфальтены : вода выбрали 1 : 25 (в автоклав загружали 0.3 г сырья и 7.5 г воды), как и в ранней работе [14]. В качестве прекурсора катализатора был

выбран трис-ацетилацетонат железа(III), который в количестве 0.016 г растворяли в 7.5 г воды. Для сравнения был проведен контрольный эксперимент (КЭ) — крекинг асфальтенов без добавления воды и катализатора. Крекинг проводили при температуре 450°C, давление в автоклаве при крекинге в среде СКВ поднималось до 465 атм.

После проведения крекинга и охлаждения автоклава производили выгрузку продуктов. Через кран производили отбор газа, после этого автоклав разбирали и выгружали жидкие и твердые продукты крекинга. Для полного извлечения продуктов из автоклава проводили его промывку хлороформом. Удаление воды и хлороформа из продуктов крекинга осуществляли добавлением ацетона, полученную азеотропную смесь отгоняли на роторном испарителе. Содержание смолисто-асфальтеновых веществ, твердых коксоподобных продуктов и масел определяли по стандартной методике, аналогичной ASTM D 4124-09.

Определение индивидуального углеводородного состава масел. 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 — 0.25 мкм. 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°C со скоростью 2°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 мин. Ионизирующее напряжение — 70 эВ, температуры инжектора и интерфейса 290°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.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Состав продуктов крекинга асфальтенов в разных условиях: без воды (КЭ); в среде СКВ; СКВ + трис-ацетилацетонат железа(III) (СКВ + д/я кат.) представлен на рис. 1. В КЭ

основными продуктами являются твердые продукты (67.0 мас. %) и смолы (21.8 мас. %), а выход масел составляет 4.0 мас. %. Использование СКВ приводит к заметному снижению количества твердых продуктов в сравнении с КЭ – с 67.0 до 53.1 мас. %. Содержание смол остается почти неизменным, но при этом выход низкомолекулярных компонентов – газа и масел увеличивается в 2 раза, что свидетельствует о том, что в среде СКВ интенсифицируются реакции деструкции, в частности деалкилирования и ароматизации.

При проведении крекинга в среде СКВ в присутствии катализатора (СКВ + кат) выход масел увеличивается более чем в 9.5 раз по сравнению с КЭ, в 3.2 раза по сравнению с крекингом в среде СКВ без катализатора. Кроме того, наблюдается снижение выхода твердых продуктов более чем в 1.6 раза, а смол в 2 раза по сравнению с КЭ, что объясняется преобладанием процессов деструкции над поликонденсацией. Частицы оксидов железа выступают в роли катализаторов крекинга, способствуя процессам деструкции углеводородного сырья [15].

Для изучения направленности термических превращений асфальтенов в условиях СКВ методом ГХ-МС проанализирован состав масел,

выделенных из продуктов крекинга, данные представлены в табл. 1.

Крекинг асфальтенов без воды (контрольный эксперимент). По данным ГХ-МС, суммарное содержание насыщенных углеводородов, образовавшихся при термокрекинге асфальтенов без воды (контрольный эксперимент), выше, чем содержание ароматических УВ и серосодержащих соединений (СС) в 4.5 и 13.6 раза соответственно. Насыщенные углеводороды (НУВ) 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 [16]. Гомологический ряд *n*-алканов образуют соединения с 14–36 атомами углерода в молекуле с максимумом в молекулярно-массовом распределении (ММР), приходящимся на *n*-C₁₆ (рис. 2,а). 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

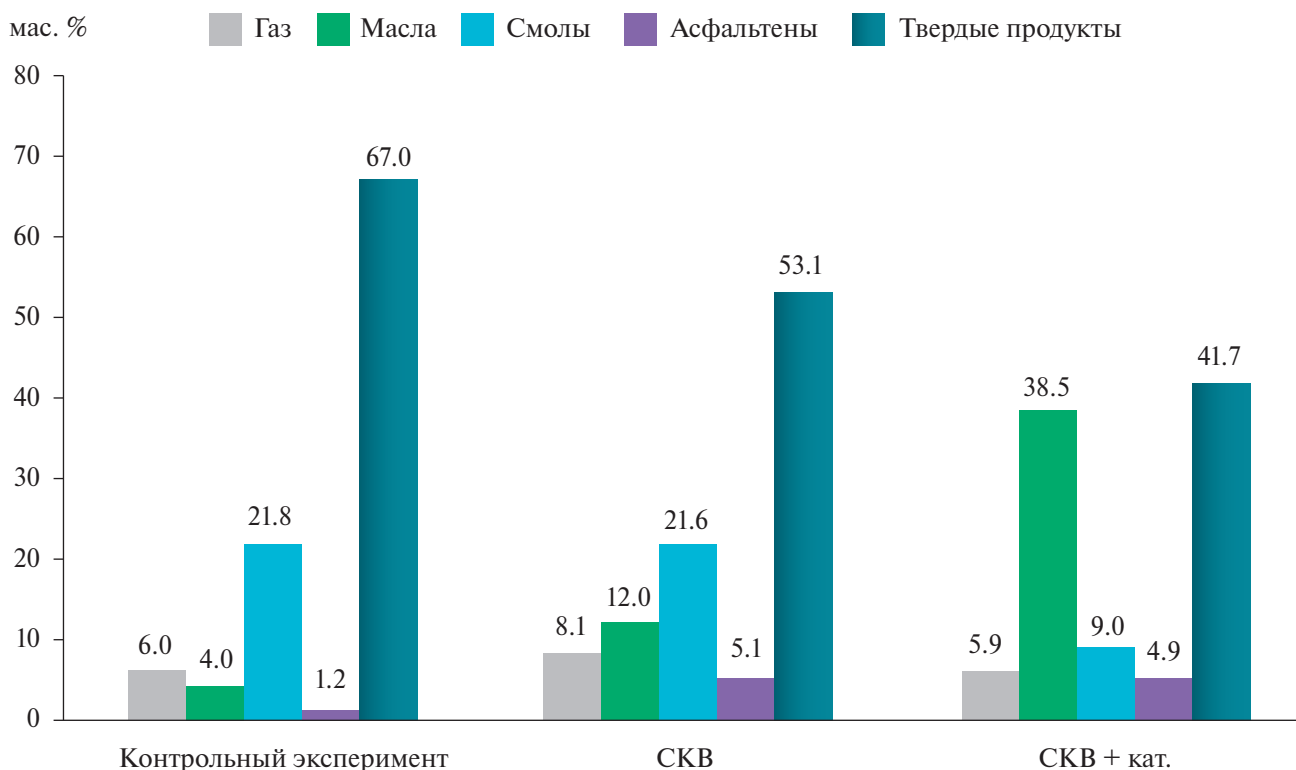


Рис. 1. Состав продуктов крекинга асфальтенов.

Таблица 1. Содержание насыщенных, ароматических и серосодержащих соединений в маслах, выделенных из продуктов крекинга

| Соединение | Содержание, % относительно суммы идентифицированных соединений | | |
|---|--|--------|------------|
| | контрольный эксперимент | СКВ | СКВ + кат. |
| <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.

(*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. Крекинг асфальтенов сопровождается образованием моноароматических УВ, состав которых имеет высокую степень сходства с составом нефтяных моноаренов [17]. 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 (рис. 2,б). Среди метилалкилбензолов (АТ) 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 [18].

Среди биаренов в термолизате асфальтенов идентифицированы: нафталин (m/z 128), все изомеры метил- (m/z 142), диметил- (m/z 156), триметил- (m/z 156) и тетраметилнафталинов (m/z 184). Качественный состав ароматических УВ ряда нафталина термолизата асфальтенов аналогичен составу биаренов, содержащихся в нефтях [19]. Содержание голядерного нафталина крайне низкое, в максимальном количестве содержатся триметилнафталины. Кроме соединений ряда нафталина присутствуют метил- и диметилбифенилы.

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 206), тетраметил- (ТеМФ) (m/z 220) фенантренами, среди которых преобладают ДМФ.

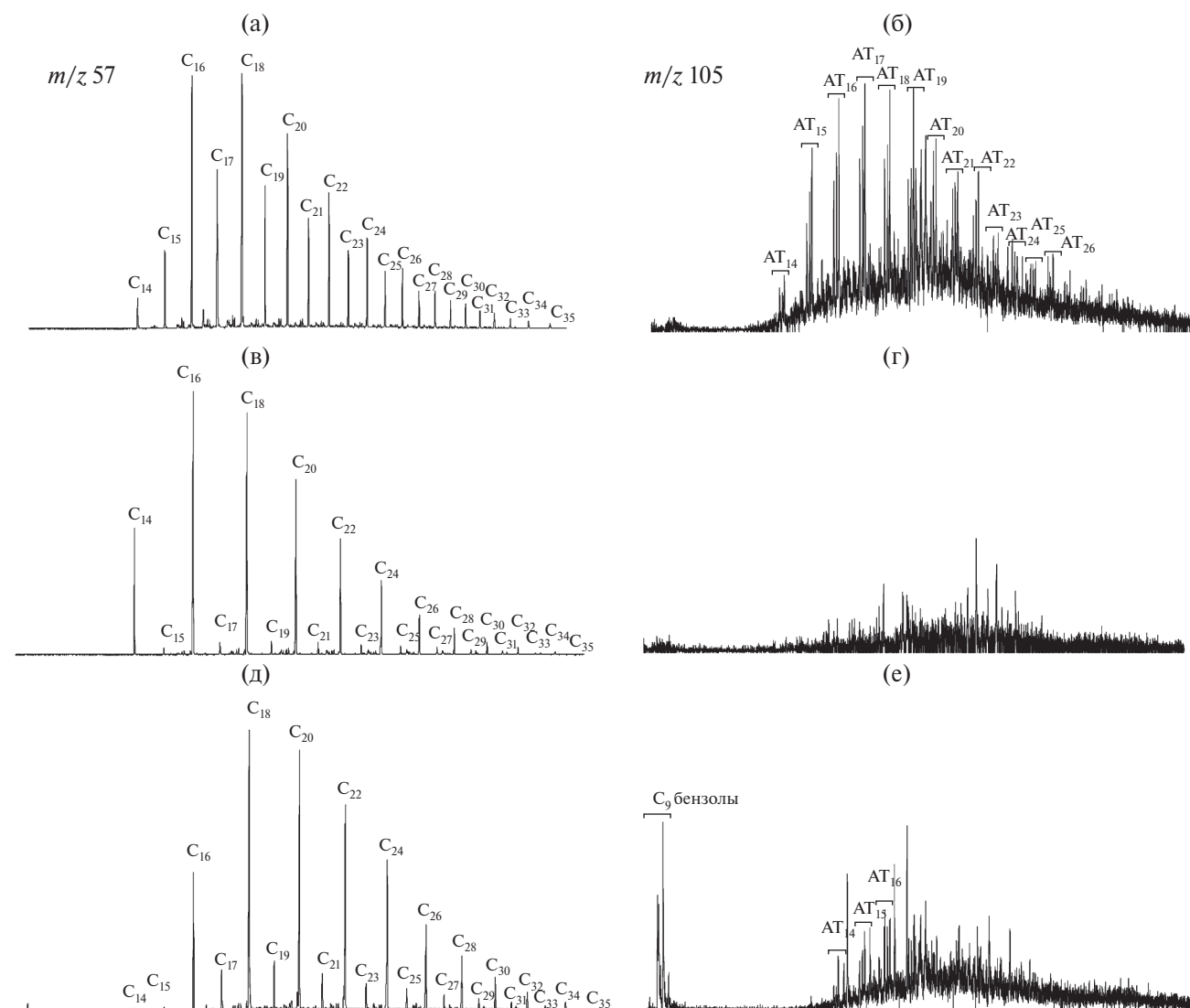


Рис. 2. Масс-фрагментограммы *n*-алканов (m/z 57) и метилалкилбензолов (АТ m/z 105) продуктов контрольного эксперимента (а), (б), крекинга в СКВ (в), (г) и крекинга в СКВ + кат. (д), (е).

По содержанию гомологи фенантронов 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 флуорантены и пирены (m/z 202, 216), хризен и трифенилен (m/z 228), бензопирены и перилен дибензохризен, дибензопирен (m/z 252). Как видно из табл. 1 циклические ароматические УВ в термолизате асфальтенов КЭ по содержанию располагаются в ряд: три- (фенантроны) > 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 (табл. 2). Среди метилалкил- и диметилалкилбензотиофенов 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.

Крекинг СКВ. Углеводородный состав жидких продуктов 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 трансформации асфальтенов существенно отличается от направленности их термических превращений при термкрекинге.

В термолизате СКВ преобладающим классом соединений также являются *n*-алканы. Анализ данных по составу *n*-алканов свидетельствует о том, что при крекинге в СКВ увеличивается содержание высокомолекулярных гомологов по сравнению с низкомолекулярными. Соотношение nm/vm (C_{22-}/C_{22+}) равно 4.9, тогда как в КЭ оно составляет 6.5. Гомологический ряд *n*-алканов начинается с *n*- C_{16} , максимум в ММР сдвигается в сторону высокомолекулярных соединений и приходится на *n*- C_{18} (рис. 2,в). Так же как и в контрольном эксперименте, сохраняется преобладание четных гомологов, содержание которых превышает нечетные в 25.3 раз. В термолизате СКВ определено содержание четных 1-алкенов $C_{18}-C_{26}$. На долю циклогексанов приходится 0.2 отн. % суммы идентифицированных соединений.

В отличие от контрольного эксперимента, в термолизате СКВ отсутствуют алкилзамещенные бензолы (рис. 2,г). Среди нафталинов идентифицированы только C_3-C_4 метилнафталины, содержание которых крайне низкое, а C_0-C_2 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. Так же, 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 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.

В термолизате крекинга асфальтенов в СКВ 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 термолиза в среде СКВ.

Крекинг в среде СКВ с катализатором на основе оксидов железа. Введение катализатора в реакционную систему в среде СКВ (СКВ + кат.) 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 + кат. насыщенные УВ доминируют, их относительное содержание превышает содержание аренов в 17.1, а не в 24.5 раза, как при СКВ без катализатора. Соотношение насыщенные УВ и СС достигает значения 28.2, тогда как при крекинге в СКВ без катализатора оно составляет величину равную 84.6 раз.

Состав *n*-алканов в термолизате СКВ + кат сопоставим с их составом в термолизате СКВ без катализатора. Присутствие катализатора не оказывает существенного влияния на соотношение nm/vm (C_{22-}/C_{22+}), оно имеет значение равное 4.6, которое сопоставимо с таковым для СКВ без катализатора. Гомологический ряд *n*-алканов также начинается с *n*- C_{16} , а максимум в ММР приходится на *n*- C_{18} (рис. 2,д). Среди *n*-алканов, так же как и в термолизате СКВ, сохраняется преобладание четных гомологов, их содержание превышает содержание нечетных в 10.8 раз. В присутствии

катализатора образуется гораздо больше четных 1-алкенов, чем при СКВ без катализатора.

В отличие от состава термолизата, полученного в среде СКВ без катализатора в термолизате СКВ + кат. идентифицировано незначительное количество метилзамещенных бензолов C_9-C_{10} и метилалкилбензолов $C_{16}-C_{18}$ (рис. 2,е), что свидетельствует о влиянии катализатора Fe_xO_y на протекание вторичных реакций деалкилирования и деструкции. Присутствие алкилзамещенных биаренов в термолизате СКВ + кат. не установлено. Так же в этом термолизате, как и при крекинге без катализатора содержатся триарены. Распределение гомологов фенантронов в СКВ + кат 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 катализатора голаядерного фенантрена образуется больше по сравнению с термолизатом СКВ без катализатора. Распределение гомологов фенантронов по содержанию (ТМФ > ДМФ > Ф > МФ > ТеМФ) в термолизате СКВ + кат. отличается от таковых в КЭ и СКВ термолизатах, что свидетельствует о влиянии катализатора на направленность термических превращений асфальтенов. При крекинге асфальтенов в СКВ в присутствии катализатора 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.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование катализатора на основе оксидов железа, которые могут содержать магнетит, гематит и маггемит, полученного *in situ* из трис-ацетилацетоната железа(III), при крекинге асфальтенов в условиях сверхкритической воды существенно меняет направленность термических превращений этих соединений. В данных условиях в сравнении с крекингом асфальтенов без катализатора заметно снижается выход коксоподобных продуктов, и смол и более чем в 3 раза увеличивается выход масел.

В составе масел, выделенных из продуктов, полученных в присутствии катализатора заметно увеличивается содержание фталатов, алкенов и серосодержащих соединений. Изменение

состава в присутствии катализатора на основе оксидов железа обусловлено более глубокой деструкцией молекул асфальтенов и преобладанием процессов деструкции высокомолекулярных компонентов над процессами поликонденсации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кривцов Е.Б., Гончаров А.В., Свириденко Ю.А., Мерзжигот М.И. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2023. V. 66. № 11. P. 32.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236611.15t>
2. Goncharov A.V., Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 597. P. 012022.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/597/1/012022>
3. Wang, T., Xu J., Liu X., He M. // J. of CO₂ Utilization. 2022. V. 66. P. 102248.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102248>
4. Sharan P., Thengane S.K., Yoon T.J., Lewis J.C., Singh R., Currier R.P., Findikoglu A.T. // Desalination. 2022. V. 532. P. 115716.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115716>
5. Song Z., Xiu F.R., Qi Y. // J. of Hazardous Materials. 2022. V. 423. P. 127018.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127018>
6. Isa K.M., Snape C.E., Uguna C., Meredith W., Deng H. // J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2016. V. 119. P. 180.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.03.004>
7. Yu J., Jiang C., Guan Q., Gu J., Ning P., Miao R., Zhang J. // Fuel. 2018. V. 217. P. 275.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.113>
8. Yesodharan S. // Current Science. 2002. V. 82. P. 1112.
<http://www.jstor.org/stable/24106796>
9. Bermejo M.D., Cocero M.J. // American Institute Chemical Engineering J. 2006. V. 52. P. 3933.
<https://doi.org/10.1002/aic.10993>

10. Kruse A., Dinjus E. // J. Supercritical Fluids. 2007. V. 41. P. 361.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.12.006>
11. Каюмов Р.А., Сагдеев А.А., Галимова А.Т., Гумеров Ф.М., Усманов Р.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. V. 15. № 1. P. 43.
12. Свириденко Н.Н. // Нефтехимия. 2023. V. 63. № 3. P. 391-400.
<https://doi.org/10.31857/S0028242123030097>
13. Копытов М.А., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. V. 57. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.7868/S0028242116060137>
14. Нальгиева Х.В., Копытов М.А. // ХТТ. 2024. № 2. P. 23. <https://doi.org/10.31857/S0023117724020059> [Solid Fuel Chemistry, 2024, vol. 58, no. 2. p. 103.
<https://doi.org/10.3103/S0361521924020083>]
15. Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J. // Fuel. 2015. V. 159. P. 538.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.086>
16. Туманян Б.П., Петрухина Н.Н., Каюкова Г.П., Нургалиев Д.К., Фосс Л.Е., Романов Г.В. // Успехи химии. 2015. V. 84. № 11. P. 1145. EDN: VBEXXR
17. Golovko A.K., Pevneva G.S., Kontorovich A.E. // Geochemistry International. 2000. V. 38. No. 3. P. 246. EDN: LFZJRR.
18. Антипенко В.Р. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Недра, 2013. 181 с.
19. Головки А.К., Конторович А.Э., Певнева Г.С., Фурсенко Е.А. // Геология и геофизика. 2014. V. 55. № 5-6. P. 931. EDN: SMXAXD

Hydrocarbons Composition of Thermal and Catalytic Cracking Products of asphaltens, Derived in Supercritical Water Medium

Kh. V. Nal'gieva^{1,*}, G. S. Pevneva^{1,}, N. G. Voronetskaya^{1,***}, M. A. Kopytov^{1,****}**

¹*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 634055 Tomsk, Russia*

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

**e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru

***e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

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

The hydrocarbon composition of oils of asphaltene cracking products has been studied. The experiments were conducted in three different modes: without the use of additives (without water and catalysts – a “control experiment”), in a supercritical water environment without a catalyst and in a supercritical water environment with a catalyst based on iron oxides. Cracking was carried out in a reactor at a temperature of 450°C, the duration of the experiment was 60 minutes, the catalyst was obtained in situ from tris – acetylacetonate of iron(III). The individual hydrocarbon composition of the oils isolated from cracking products was determined using chromato-mass spectral analysis on the quadrupole system GCMS-QP5050A “Shimadzu”. The hydrocarbon composition of asphaltene cracking products obtained in supercritical water differs in qualitative and quantitative characteristics from products obtained without water. When cracking asphaltenes in the water environment, the composition changes significantly compared to the “control experiment”, an increase in the proportion of saturated hydrocarbons is noted. The cracking products obtained in water with the addition of a catalyst are also dominated by saturated hydrocarbons, while the content of phthalates, alkenes and sulfur-containing compounds significantly increases.

Keywords: supercritical water, asphaltenes, cracking, nanoparticles, iron oxides, magnetite, hematite, maghemite, oils, hydrocarbon composition of oils.