

УДК 665.642:547.9

ОЦЕНКА СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ МЕТОДОМ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО АНАЛИЗА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КРЕКИНГА

© 2025 г. Г. С. Певнева^{1,*}, Н. Г. Воронецкая^{1, **}, А. В. Гончаров^{1, ***}

¹ФГБУН Институт химии нефти СО РАН, 634055 Томск, Россия

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

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

***e-mail: mad111-2011@mail.ru

Поступила в редакцию 12.12.2024 г.

После доработки 24.12.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Проведена оценка изменений структурных параметров вторичных смол и асфальтенов, образующихся в процессе крекинга асфальтенов, смол и их смеси при разной продолжительности процесса. Смолы и асфальтены, выделенные из тяжелой метановой нефти Зюзевского месторождения (Татарстан), а также их смесь крекировались при 450°C и продолжительности 60, 90 и 120 мин в закрытом реакторе. С увеличением продолжительности крекинга смол и асфальтенов ускоряются реакции конденсации, приводящие к повышению выхода кокса, образованию низкомолекулярных высокоароматичных вторичных молекул смол и асфальтенов. Установлено, что направления термических преобразований молекул смол и асфальтенов сходны. Совместное присутствие в смеси смол и асфальтенов меняет направленность их термических превращений в процессе крекинга, что отражается на количественных данных материального баланса и структурных параметрах вторичных смол и асфальтенов, образующихся при крекинге смеси смол с асфальтенами. Выявлены различия структурных характеристик смол и асфальтенов, образующихся при крекинге однокомпонентных образцов и их смеси.

Ключевые слова: тяжелая нефть, асфальтены, смолы, крекинг, структурные параметры

DOI: 10.31857/S0023117725010119 EDN: КТИРНМ

ВВЕДЕНИЕ

Изучение превращений нефтяных компонентов, их стабильности и взаимного влияния в термических процессах актуально в связи с вовлечением в переработку тяжелого углеводородного сырья с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых компонентов (тяжелых нефтей, природных битумов, нефтяных остатков). Следует учитывать, что эти компоненты являются прекурсорами кокса. Однако помимо смол и асфальтенов в результате глубоких превращений прекурсорами могут являться алканы, цикланы и арены [1].

Одной из задач углубления переработки такого сырья является увеличение выхода дистиллятных фракций для последующего производства моторных топлив, которое обеспечивается преимущественно за счет деструкции смол и асфальтенов, являющихся источником компонентов светлых фракций, газообразных продуктов, а также приводящих к образованию кокса. [2]. Для разработки эффективных технологий необходимо информационная база, основанная на знании структуры, свойств и поведения смол и асфальтенов в процессах термической переработки. Кроме того, необходимо изучение их реакционной способности и влияния на направленность

превращений других компонентов в термических процессах [1, 3]. Направленность термических превращений нефтяных компонентов зависит как от природы исходного объекта, так и от компонентного состава исходной смеси [4–6].

Настоящая работа является продолжением исследований по влиянию продолжительности термического воздействия на состав продуктов крекинга смол и асфальтенов и их смеси, выделенных из тяжелой метановой нефти Зюзевского месторождения [7]. В работе [7] представлены результаты исследований влияния длительности крекинга на материальный баланс процесса, изменения состава жидких продуктов, а также состава насыщенных и ароматических углеводородов (УВ), сернистых соединений (СС), образующихся в процессе крекинга асфальтенов, смол, выделенных из зюзевской нефти, и их смеси.

Цель настоящей работы – изучение изменений структурных характеристик смол и асфальтенов в зависимости от продолжительности крекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследований являются смолы (С) и асфальтены (А), выделенные из нефти Зюзевского месторождения и их смесь (С + А). Выбор нефти основывался на том, что она является тяжелой, высокосмолистой, высокосернистой с высоким содержанием асфальтенов (табл. 1). Смесь (С + А) приготовлена путем смешения смол и асфальтенов без использования растворителей. Соотношение С : А в смеси составляло 2.3 : 1, что соответствовало таковому в исходной нефти.

Таблица 1. Характеристика нефти

| Показатель | Значение |
|------------------------------|----------|
| Плотность, кг/м ³ | 940.0 |
| Фракция НК-360°C, мас. % | 30.8 |
| $S_{общ}$, мас. % | 4.5 |
| Смолы, мас. % | 28.1 |
| Асфальтены, мас. % | 12.2 |
| Углеводороды (масла), мас. % | 59.7 |

Смолы и асфальтены выделены из нефти по методике, описанной в работе [7]. Пробу нефти разбавляли 40-кратным избытком *n*-гексана. Через сутки осадок асфальтенов отфильтровывали, промывали горячим гексаном для удаления соосажденных масел и смол в аппарате Сокслета. Полученные после деасфальтезации мальтены наносили на силикагель АСК и в аппарате Сокслета *n*-гексаном экстрагировали масла (концентрат насыщенных и ароматических УВ), а затем смесью бензола и этанола (1 : 1) – смолы. По этой же методике выделены масла, смолы и асфальтены их жидких продуктов (ЖП) крекинга.

Крекинг С, А и смеси С + А проводился в реакторе периодического действия из нержавеющей стали объемом 12 см³ при температуре 450°C и продолжительности 60, 90 и 120 минут. Масса сырья, загружаемого в реактор, составляла 7 г. По окончании крекинга определялся материальный баланс процесса. Выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Жидкие продукты декантировали, отфильтровывали от твердых продуктов. После отбора жидких продуктов реактор промывали хлороформом и взвешивали. Выход коксоподобных твердых продуктов (далее кокс) определялся как сумма массы осадка с фильтра и разница между массой реактора до эксперимента и после.

Расчет средних структурных параметров проводили методом структурно-группового анализа (СГА) по эмпирическим формулам на основе ¹Н-ЯМР данных, элементного состава и значений молекулярной массы [8]. Спектры ¹Н-ЯМР регистрировали с помощью ЯМР-Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (Bruker, Германия) (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). По спектрам проводили расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах молекул: ароматических (H_a), у атома углерода алифатических заместителей в α -положении к ароматическим структурам (H_a), в метиленовых (H_β) и в концевых метильных группах (H_γ). Средние молекулярные массы измеряли криоскопией в нафталине. Массовое содержание элементов (C, H, N, S) определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) методом прямого сожжения 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 рассчитывали по разности между общим содержанием (100%) и суммой определяемых элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные материального баланса процесса крекинга А, С и их смеси в зависимости от продолжительности процесса приведены в табл. 2. В составе ЖП крекинга А содержатся новообразованные углеводороды (масла) ($Y_{ho}A$) и смолы ($C_{ho}A$), а также вторичные (преобразованные) асфальтены ($A_{bt}A$). Крекинг С приводит к образованию асфальтенов ($A_{ho}C$) и углеводородов ($Y_{ho}C$), а исходные С преобразуются во вторичные смолы ($C_{bt}C$). Смолы и асфальтены, образующиеся при крекинге смеси (С + А), рассматриваются как вторичные (преобразованные) ($C_{bt}(C + A)$) и ($A_{bt}(C + A)$).

Как видно из табл. 2, конверсия А в кокс при варировании продолжительности крекинга от 60 до 120 мин составляет 58.2–63.7%. В этом случае образовавшийся кокс является основным

продуктом и его количество значительно выше содержания газа и ЖП, что свидетельствует о преобладании реакций конденсации с участием фрагментов асфальтеновых молекул. Конверсия С в кокс при длительности крекинга от 60 до 120 мин в 3.1–2.5 раза меньше по сравнению с конверсией А. Обращает на себя внимание, что при крекинге С значительную долю продуктов составляют углеводороды (46.7–44.1%), что позволяет сделать вывод, что С являются основным источником компонентов светлых фракций. При крекинге смеси С + А образуется 26.5–44.4% кокса. Данные материального баланса процесса крекинга А, С и их смеси подробно обсуждены в работе [7].

Создание эффективных способов переработки тяжелого углеводородного сырья невозможно без изучения состава и структуры смол и асфальтенов, а также направленности их превращения в термодеструктивных процессах [6, 9, 10]. Исследования структурных параметров смол и асфальтенов, образующихся при крекинге А, С и их смеси проведены с использованием метода СГА.

Таблица 2. Материальный баланс процесса крекинга асфальтенов, смол и смеси С + А

| Объекты крекинга/ продолжительность, мин | Продукты крекинга содержание, мас. % | | | | | |
|---|---|------|------|---------------|---------------|---------------|
| | газ | кокс | ЖП | масла | смолы | асфальтены |
| Асфальтены | — | — | — | $Y_{ho}A$ | $C_{ho}A$ | $A_{bt}A$ |
| A/60 | 12.5 | 58.2 | 29.3 | 20.0 | 3.7 | 5.6 |
| A/90 | 15.4 | 59.8 | 24.8 | 19.8 | 2.9 | 2.1 |
| A/120 | 14.2 | 63.7 | 22.0 | 19.0 | 2.6 | 0.4 |
| Смолы | — | — | — | $Y_{ho}C$ | $C_{bt}C$ | $A_{ho}C$ |
| C/60 | 15.7 | 18.7 | 65.5 | 46.7 | 8.9 | 9.9 |
| C/90 | 17.5 | 21.0 | 61.5 | 41.8 | 8.3 | 11.3 |
| C/120 | 15.3 | 25.5 | 59.2 | 44.1 | 8.5 | 6.6 |
| Смесь С + А | — | — | — | $Y_{ho}C + A$ | $C_{bt}C + A$ | $A_{ho}C + A$ |
| CA/60 | 15.1 | 26.5 | 58.4 | 40.1 | 8.6 | 9.8 |
| CA/90 | 20.1 | 34.5 | 45.4 | 33.1 | 7.1 | 5.2 |
| CA/120 | 17.0 | 44.4 | 38.6 | 32.8 | 4.7 | 1.2 |

Крекинг асфальтенов. При проведении сопоставительного анализа структурных параметров исходных А и вторичных асфальтенов $A_{\text{вт}}\text{A}$, формирующихся в процессе крекинга А, были выявлены существенные отличия в их структурах.

По данным СГА, усредненные молекулы исходных А, выделенных из нефти, представляют собой крупную четырехблочную структуру с молекулярной массой (ММ) 1843 а.е.м. Усредненный состав молекул исходных А может быть описан формулой $C_{124.3}H_{154.2}N_{2.1}S_{4.4}O_{1.5}$ (табл. 3). На долю атомов углерода, содержащихся в ароматических структурах, приходится 41% от общего числа. Полициклоароматическое ядро усредненной молекулы содержит 13 ароматических и до 10 насыщенных циклов. Общее количество атомов углерода в алкильных фрагментах составляет 35.3. При этом расчетная степень замещенности σ_a , равная 0.6, указывает на то, что на одно ароматическое кольцо приходится три–четыре заместителя (алкильный фрагмент и нафтеновое кольцо либо два нафтеновых кольца).

При крекинге А протекают реакции деструкции, деалкилирования, циклизации, дегидрирования, конденсации в результате которых образуются газ, кокс, асфальтены, смолы, углеводороды [9]. Значительные изменения структуры молекул асфальтенов наблюдаются при начальной продолжительности процесса (60 мин). Они становятся двухблочными, их ММ снижается в 4 раза (табл. 3). Общее число колец в средних молекулах $A_{\text{вт}}\text{A}$ уменьшается более чем в два раза (с 23 до 9) по сравнению с исходными А. Следует отметить, что снижение доли ароматических колец в средних молекулах $A_{\text{вт}}\text{A}$ является более существенным: их количество при крекинге уменьшается в 2.8 раза, тогда как насыщенных в 2.1 раза. Алкильное окружение исчезает практически полностью. При этом фактор ароматичности увеличивается более чем в 1.5 раза. Увеличение продолжительности крекинга А до 90 мин приводит к дальнейшему уменьшению количества ароматических и нафтеновых колец в молекулах $A_{\text{вт}}\text{A}$, что отражается на снижении значений ММ. Степень замещенности ароматических ядер и распределение гетероатомов сохраняется, а значение f_a незначительно увеличивается. При длительности крекинга А 120 мин в структуре вторичных асфальтенов происходит перераспределение между количеством насыщенных и ароматических циклов: насыщенных колец становится на одно больше, ароматических – на одно меньше, вследствие чего увеличивается

отношение Н/С и снижается значение фактора ароматичности (f_a). Увеличение доли нафтеновых колец K_n в асфальтенах, выделенных из продуктов крекинга, возможно, происходит в результате взаимодействия алканов и полиароматических макрорадикалов с образованием насыщенного цикла (реакция Дильса–Альдера). ММ вторичных асфальтенов при продолжительности крекинга 120 мин минимальна (табл. 3).

Вероятно, снижение ММ, блочности усредненных молекул $A_{\text{вт}}\text{A}$ и количества атомов углерода в алкильных заместителях (C_n) в процессе крекинга обусловлено деструкцией боковых алкильных заместителей и алифатических мостиков, связывающих структурные фрагменты. Снижение значений отношения Н/С и количества насыщенных циклов на фоне повышения степени ароматичности (f_a) указывает на наличие реакций дегидрирования нафтеновых циклов.

Кроме вторичных асфальтенов $A_{\text{вт}}\text{A}$ в ЖП крекинга А содержатся новообразованные смолы $C_{\text{но}}\text{A}$ (табл. 2). Смолы $C_{\text{но}}\text{A}$ имеют меньшие значения ММ (324–346 а.е.м.), блочности, в ~1.6–2.0 раза меньшее общее количество циклов по сравнению с асфальтенами $A_{\text{вт}}\text{A}$. В среднем каждая вторая молекула смол $C_{\text{но}}\text{A}$ состоит из одного блока. С увеличением продолжительности крекинга прослеживается тенденция увеличения количества ароматических и снижения количества насыщенных циклов в усредненной молекуле, что приводит к увеличению значений фактора ароматичности.

Таким образом, образующиеся в процессе крекинга А усредненные молекулы вторичных асфальтенов $A_{\text{вт}}\text{A}$ по своим размерам превосходят молекулы новообразованных смол $C_{\text{но}}\text{A}$. Следует учитывать, что в процессе крекинга протекают параллельно–последовательные реакции деструкции и конденсации, что находит отражение в структуре вторичных асфальтенов и новообразованных смол.

Крекинг смол. В процессе крекинга происходит фрагментация усредненных молекул С с образованием радикалов, последующая конденсация которых приводит к образованию вторичных смол ($C_{\text{вт}}\text{C}$) и более крупных молекул асфальтенов ($A_{\text{но}}\text{C}$). Как видно из табл. 4, усредненные молекулы исходных С являются двухблочными структурами с ММ, равной 827 а.е.м., состоящими из 13.8 атомов углерода в алкильных цепочках, четырех ароматических и шести насыщенных колец. Соответствующий такому распределению колец фактор ароматичности составляет 29.0%.

Таблица 3. Структурные характеристики асфальтенов, образующихся в процессе крекинга асфальтенов, смол и смеси С + А

| Параметр | A, исходные | Объект крекинга | | | | | | | | |
|------------------|----------------|------------------------|------|------|------------------|------|------|----------------------|------|------|
| | | асфальтены | | | смолы | | | смесь С + А | | |
| | | продолжительность, мин | | | | | | | | |
| | | 60 | 90 | 120 | 60 | 90 | 120 | 60 | 90 | 120 |
| значение | | | | | | | | | | |
| | | $A_{\text{вт}}A$ | | | $A_{\text{но}}C$ | | | $A_{\text{вт}}C + A$ | | |
| ММ, а.е.м. | 1843 | 457 | 419 | 375 | 503 | 447 | 393 | 543 | 418 | 471 |
| C | 124.3 | 29.7 | 27.1 | 24.9 | 33.1 | 29.3 | 27.4 | 35.4 | 27.5 | 32.0 |
| H | 154.2 | 22.9 | 21.4 | 21.2 | 25.1 | 21.9 | 21.5 | 26.7 | 20.4 | 26.2 |
| N | 2.1 | 0.7 | 0.7 | 0.5 | 0.7 | 0.6 | 0.5 | 0.8 | 0.5 | 0.7 |
| S | 4.4 | 1.1 | 1.0 | 0.7 | 1.1 | 0.9 | 0.8 | 1.2 | 0.9 | 0.9 |
| O | 1.5 | 2.0 | 1.9 | 1.5 | 2.3 | 2.2 | 0.6 | 2.5 | 2.0 | 1.3 |
| H/C | 1.3 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 0.8 | 0.7 | 0.8 | 0.8 | 0.7 | 0.8 |
| C_a | 51.1 | 19.1 | 17.8 | 14.0 | 21.8 | 20.0 | 18.7 | 23.5 | 18.2 | 22.1 |
| C_h | 38.0 | 10.2 | 9.0 | 10.4 | 10.9 | 9.0 | 8.2 | 11.5 | 9.0 | 9.6 |
| C_n | 35.3 | 0.4 | 0.3 | 0.5 | 0.4 | 0.3 | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.4 |
| K_o | 22.7 | 9.2 | 8.1 | 8.0 | 10.1 | 8.8 | 8.2 | 10.7 | 8.6 | 8.7 |
| K_a | 13.2 | 4.7 | 4.3 | 3.3 | 5.3 | 4.8 | 4.3 | 5.8 | 4.4 | 5.3 |
| $K_{\text{нас}}$ | 9.5 | 4.6 | 3.7 | 4.6 | 4.8 | 4.0 | 3.8 | 4.9 | 4.3 | 3.4 |
| f_a | 41.1 | 64.2 | 65.6 | 56.3 | 65.7 | 68.1 | 68.4 | 66.4 | 66.3 | 68.8 |
| m_a | 3.7 | 1.8 | 1.7 | 1.5 | 1.9 | 1.8 | 1.7 | 2.0 | 1.7 | 1.8 |
| σ_a | 0.6 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |

Примечание. Величины C_a , C_h , C_n – число ароматических, нафтеновых и парафиновых атомов углерода в усредненной молекуле; количество колец: K_o – общее, K_a – ароматических, $K_{\text{нас}}$ – насыщенных; f_a – доля атомов углерода в ароматических фрагментах. m_a – число структурных блоков в усредненной молекуле; σ_a – степень замещенности ароматических ядер.

По размерам и структуре полициклонафеноароматического ядра молекулы исходных С уступают молекулам исходных А (табл. 3).

В процессе крекинга С (60 мин) углеводородный каркас их молекул значительно уменьшается. Каждая вторая молекула вторичных смол $C_{\text{вт}}C$ становится одноблочной, сокращается как общее количество колец (в 2 раза) так и количество атомов углерода в алкильном окружении (с 29 до 2–3). При этом более чем в 2 раза возрастает ароматичность молекул $C_{\text{вт}}C$. Такому строению $C_{\text{вт}}C$ соответствует значение ММ, равное 349 а.е.м. Среди гетероатомов существенно снижается содержание серы (~ в 3 раза). При увеличении продолжительности крекинга С наблюдается тенденция уменьшения как количества ароматических и нафтеновых циклов в структуре $C_{\text{вт}}C$, так и количества атомов углерода

в алкильном окружении, а также содержания гетероатомов. Стоит отметить, что молекулы вторичных $C_{\text{вт}}C$ и новообразованных смол $C_{\text{но}}A$ близки по структуре.

Анализ структурных характеристик новообразованных асфальтенов $A_{\text{но}}C$, сформировавшихся при крекинге С (60 мин) показал, что по структуре они близки к вторичным $A_{\text{вт}}A$ (табл. 3). Новообразованные асфальтены $A_{\text{но}}C$ имеют низкую для данного класса соединений ММ (503 а.е.м.), составлены не более, чем из 2 структурных блоков, где все заместители при ароматических ядрах представлены нафтеновыми кольцами, алкильные фрагменты практически отсутствуют. С увеличением продолжительности крекинга снижаются значения ММ (503→393 а.е.м.), количества ароматических и насыщенных колец. Фактор ароматичности

Таблица 4. Структурные характеристики смол, образующихся в процессе крекинга асфальтенов, смол и смеси С + А

| Параметр | C, исходные | Объект крекинга | | | | | | | | |
|------------------|-------------|---------------------------------|------|------|-------------------|------|------|-----------------------|------|------|
| | | асфальтены | | | смолы | | | смесь С + А | | |
| | | продолжительность крекинга, мин | | | | | | | | |
| | | 60 | 90 | 120 | 60 | 90 | 120 | 60 | 90 | 120 |
| | | C _{ho} A | | | C _{bt} C | | | C _{bt} C + A | | |
| значение | | | | | | | | | | |
| ММ, а.е.м | 827 | н. о. | 324 | 346 | 349 | 338 | 293 | н. о. | 292 | 299 |
| C | 54.9 | “ | 20.6 | 22.2 | 22.8 | 21.9 | 19.5 | “ | 17.5 | 18.9 |
| H | 74.7 | “ | 22.2 | 23.8 | 23.6 | 23.3 | 19.9 | “ | 17.6 | 19.9 |
| N | 0.7 | “ | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.5 | “ | 0.5 | 0.5 |
| S | 1.9 | “ | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 0.5 | “ | 0.5 | 0.5 |
| O | 1.5 | “ | 1.8 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.1 | “ | 2.7 | 1.8 |
| H/C | 1.4 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 1.1 | 1.0 | 1.1 |
| C _a | 15.9 | “ | 11.1 | 12.7 | 13.5 | 12.8 | 11.6 | н. о. | 9.9 | 11.2 |
| C _h | 25.2 | “ | 7.3 | 6.1 | 6.7 | 6.3 | 7.3 | “ | 6.2 | 4.7 |
| C _п | 13.8 | “ | 2.2 | 3.5 | 2.5 | 2.8 | 0.6 | “ | 1.4 | 3.0 |
| K _o | 10.3 | “ | 4.4 | 4.5 | 4.9 | 4.6 | 4.5 | “ | 3.9 | 3.8 |
| K _a | 4.0 | “ | 2.6 | 3.0 | 3.2 | 3.0 | 2.7 | “ | 2.4 | 2.6 |
| K _{нас} | 6.2 | “ | 1.8 | 1.5 | 1.7 | 1.6 | 1.8 | “ | 1.6 | 1.2 |
| f _a | 29.0 | “ | 53.8 | 57.1 | 59.3 | 58.3 | 59.5 | “ | 56.9 | 59.5 |
| m _a | 1.7 | “ | 1.4 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | “ | 1.3 | 1.4 |
| σ _a | 0.7 | “ | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | “ | 0.5 | 0.5 |

при этом увеличивается с 65.7 до 68.4%. Увеличение длительности термообработки до 90 мин сказывается на содержании насыщенных циклов в структуре усредненных молекул асфальтенов – одно из них, предположительно, подвергается деструкции. При дальнейшем увеличении времени крекинга до 120 мин размеры усредненных молекул асфальтенов A_{ho}C уменьшаются за счет снижения количества ароматических циклов.

Крекинг смеси (С + А). Смолы и асфальтены, образующиеся при крекинге смеси (С + А), рассматриваются как вторичные (преобразованные) C_{bt}(С + А) и A_{bt}(С + А).

Смесь (С + А) представляет собой дисперсную систему, в которой дисперсионной средой являются смолы. Фазовое состояние смеси отличается от фазового состояния С и А, которые крекировались по отдельности. Следовательно, реакции деструкции и реакции рекомбинации между образующимися в процессе крекинга низкомолекулярными фрагментами смол и асфальтенов будут протекать по иному пути. Увеличение продолжительности крекинга смеси (С + А) от 60 до 120 мин сопровождается уменьшением выхода вторичных смол C_{bt}(С + А) и вторичных асфальтенов A_{bt}(С + А) и составляет 8.6–4.7 и 9.8–1.2 мас. % соответственно (табл. 2).

Количество кокса, которое образуется при крекинге смеси (С + А), меньше, чем при крекинге А, но больше, чем при крекинге С.

Вторичные асфальтены $A_{bt}(C + A)$, выделенные из продуктов 60-минутного крекинга смеси (С + А), по своим структурно-групповым характеристикам и значению ММ являются более крупными двухблочными структурами с несколько большим количеством ароматических и насыщенных циклов по сравнению со вторичными асфальтенами $A_{bt}A$ и $A_{ho}C$, образующимися при крекинге как А, так и С. Изменения их структурно-групповых характеристик при крекинге продолжительностью 60–90–120 мин аналогичны изменениям структурных характеристик асфальтенов $A_{bt}A$ и $A_{ho}C$, образующимися при крекинге А и С соответственно (табл. 3). Следует отметить, что вторичные асфальтены $A_{bt}(C + A)$, образующиеся при крекинге смеси (С + А) являются более ароматичными по сравнению с асфальтенами $A_{bt}A$ и $A_{ho}C$.

Вторичные смолы $C_{bt}(C + A)$, образующиеся при крекинге смеси (С + А), являются наиболее мелкими по своим размерам по сравнению со смолами крекинга С ($C_{bt}C$) и А ($C_{ho}A$), на что указывают меньшие ММ, общее количество колец (насыщенных и ароматических), число атомов углерода в алкильном обрамлении (табл. 4). Тенденция изменения структурных характеристик вторичных смол $C_{bt}(C + A)$ в зависимости от длительности крекинга смеси (С + А) аналогична изменениям структурных характеристик вторичных смол $C_{ho}A$ крекинга А. На это указывает изменение числа насыщенных колец и количества атомов углерода в алкильных заместителях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена оценка изменений структурно-групповых характеристик вторичных смол и вторичных асфальтенов, являющихся продуктами крекинга С, А и их смеси, в зависимости от продолжительности термического воздействия.

Показано, что с увеличением продолжительности крекинга независимо от крекируемого объекта усредненные молекулы всех вторичных и новообразованных асфальтенов и/или смол уменьшаются в размерах. В основном это происходит за счет уменьшения количества насыщенных циклов в составе полициклоафеноароматического ядра, что приводит к увеличению степени ароматичности молекул и снижению ММ.

Установлено, что тенденции изменений структурных характеристик молекул смол и асфальтенов в процессах крекинга разной продолжительности сходны.

Показано, что усредненные молекулы вторичных асфальтенов, образующихся при крекинге А, и новообразованных асфальтенов, формирующихся при крекинге С, близки по своим размерам: блочности, фактору ароматичности, количеству циклов молекуле. Вторичные асфальтены, образующиеся при крекинге смеси (С + А) являются более крупными структурами с несколько большим количеством ароматических и насыщенных циклов по сравнению со вторичными и новообразованными асфальтенами, образующимися при крекинге А и С соответственно.

Молекулы смол, как вторичных (преобразованных) при крекинге С, так и новообразованных при крекинге А характеризуются близкими значениями структурных параметров: значениями ММ и фактора ароматичности, количеством структурных блоков, общим числом циклов, преобладанием ароматических циклов над нафтеновыми. При этом вторичные смолы, образующиеся при крекинге смеси (С + А), являются наиболее мелкими по своим размерам по сравнению со смолами крекинга С и А.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН Института химии нефти СО РАН (FWRN-2021-0005). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz J.A.I // Fuel. 2011. V. 90. № 12. P. 3602–3607.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.046>.
2. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти. Л.: КДУ, 2016. 279 с.
3. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Копытов М.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2022.

- Т. 30. № 4. С. 406–412. <https://doi.org/10.15372/KhUR2022396> [Chemistry for Sustainable Development. 2022. V. 30. № 4. P. 395–401. <https://doi.org/10.15372/CSD2022396>]
4. Гринько А.А., Головко А.К // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 43–49. <https://doi.org/10.7868/S0028242113040059> [Petroleum Chemistry. 2014. V. 54. № 1. P. 42–47. <https://doi.org/10.1134/S0965544113040051>]
5. Pham H.H., Ngoc Thuy Nguyen, Kang Seok Go, Sun-young Park, Nam Sun Nho, Gyoo Tae Kim, Chul Wee Lee, Felix G. // Catalysis Today. 2020. V. 353. P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.031>
6. Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G. // Energy & Fuels. 2003. V. 17. № 5. P. 1233–1238. <https://doi.org/10.1021/ef030023+>
7. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Гончаров А.В., Корнеев Д.С. // Solid Fuel Chemistry. 2024. V. 58. № 2. P. 111–116. <https://doi.org/10.3103/S0361521924020113>.
8. Patrakov Yu.F., Kamyanov V.F., Fedyayeva O.N. // Fuel. 2005. V. 84. № 2–3. P. 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.021>.
9. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г. // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 2. С. 172–183. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052> [Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. no. 2. P. 152–161. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>]
10. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Корнеев Д.С., Головко А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479–486. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128> [Petroleum Chemistry. 2017. V. 57. № 8. P. 739–745 <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126>]

Assessment of Structural Changes in Resins and Asphaltenes Depending on the Duration of Cracking Using Structural Group Analysis

G. S. Pevneva^{1,*}, N. G. Voronetskaya^{1, **}, A. V. Goncharov^{1, ***}

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

^{*}*e-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru*

^{**}*e-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

^{***}*e-mail: mad111-2011@mail.ru*

Changes in structural parameters of secondary resins and asphaltenes formed upon the cracking of asphaltenes, resins and their mixture were assessed at different process durations. Resins and asphaltenes isolated from heavy methane crude of Zyuzeevskoye oil field (Tatarstan) and their mixture (Resins + Asphaltenes) were cracked in a closed reactor at 450°C for 60, 90 and 120 minutes. With increasing the duration of resins and asphaltene cracking, condensation reactions leading to an increase in the yield of coke and the formation of low-molecular-weight, highly aromatic secondary resin and asphaltene molecules accelerated. It was found that the directions of thermal transformations of resin and asphaltene molecules are similar. The joint presence of resins and asphaltenes in a mixture changed the direction on their thermal transformations in the course of cracking, which was reflected in the quantitative data on the mass balance and structural parameters of secondary resins and asphaltenes formed upon the cracking of a mixture of resins with asphaltenes. Differences in the structural characteristics of resins and asphaltenes formed upon the cracking of single-component samples and their mixtures were revealed.

Keywords: heavy oil, asphaltenes, resins, cracking, structural parameters