

УДК 665.7.032.57 : 665.775

DOI: 10.15372/ChUR20180210

Изменение структуры молекул смол и асфальтенов природного битума в процессе термокрекинга

Н. Н. СВИРИДЕНКО, Е. Б. КРИВЦОВ, А. К. ГОЛОВКО

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
Томск, Россия**E-mail: dark_elf26@mail.ru*

(Поступила 21.11.17; после доработки 27.02.18)

Аннотация

Представлены результаты исследования крекинга высокосернистого (содержание серы 3.7 %) битума Мордово-Кармальского месторождения с массовой долей фракций, выкипающих до 200 °С, равной 6.7 %. Определены выходы газовых, жидких и твердых продуктов при температуре 450 °С и продолжительности процесса 60–120 мин. Проанализирован углеводородный состав жидких продуктов крекинга. Исследовано влияние длительности термической обработки битума на изменение молекулярных структур высокомолекулярных гетероатомных соединений (смол, асфальтенов). Установлено, что при времени крекинга 100 мин молекулы асфальтенов мордово-кармальского битума укрупняются за счет увеличения количества нафтеновых циклов, а при 120 мин крекинга асфальтены разрушаются и становятся более ароматизированными.

Ключевые слова: природный битум, крекинг, углеводороды, смолы, асфальтены, структура молекул

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые нефти и природные битумы играют все более важную роль в удовлетворении мирового спроса на энергетические углеводородные ресурсы. В настоящее время они, как правило, сначала преобразуются в “синтетические” нефти, из которых далее получают светлые нефтепродукты и промышленные химические вещества [1, 2]. Одна из основных проблем переработки тяжелого углеводородного сырья связана со значительным содержанием в нем высокомолекулярных гетероатомных соединений – асфальтенов и смол, склонных к образованию кокса и отравлению катализаторов [3, 4].

Поиск эффективных путей переработки и дальнейшего использования продуктов конверсии тяжелой нефти или природного битума базируется на представлениях о том, каким образом температура и природа катализаторов влияют на различные функциональные группы в структуре молекул смол и ас-

фальтенов [5–8] и их деструкцию. Эта информация необходима для более глубокого понимания изменений, происходящих в смолах и асфальтенах в процессах термического и каталитического крекинга, для выбора оптимальных схем модернизации установок и определения режимов переработки тяжелого углеводородного сырья на нефтеперерабатывающих предприятиях [8–11].

Цель данной работы – изучение влияния продолжительности крекинга на состав получаемых жидких продуктов и изменения структур молекул смол и асфальтенов природного битума.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования

Битум Мордово-Кармальского месторождения (Республика Татарстан) характеризуется высоким содержанием смолисто-асфальтеновых

ТАБЛИЦА 1

Характеристика битума Мордово-Кармальского месторождения (температура начала кипения, $T_{нк} = 111$ °С)

Состав	Содержание, мас. %
Элементный:	
С	81.5
Н	11.6
S	3.7
N	1.2
O	2.0
H/C	1.71
Компонентный:	
Масла	70.3
Смолы	24.5
Асфальтены	5.2
Фракционный:	
$T_{нк} 200$ °С	6.70
$T_{нк} 200-360$ °С	34.6
Остаток ($T_{нк} > 360$ °С)	58.7

веществ (29.7 мас. %) и общей серы (3.7 мас. %), а также низким содержанием фракций, выкипающих до 200 и 360 °С (41.3 мас. %). Краткая характеристика сырья представлена в табл. 1.

Условия эксперимента

Крекинг битума осуществляли в автоклаве вместимостью 12 см³. Масса загружаемого в реактор битума составляла 7 г. Эксперименты проводили в среде воздуха при температуре 450 °С и продолжительности 60, 80, 100 и 120 мин.

В ходе экспериментов фиксировалась масса подготовленного к крекингу реактора без образца и с образцом. После проведения термической обработки природного битума выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. Затем отбирали жидкие продукты крекинга, реактор промывали хлороформом и взвешивали. По разности масс реактора до эксперимента и после определяли твердые продукты “кокс”.

Определение вещественного состава жидких продуктов

Содержание асфальтенов определяли следующим образом. Пробу природного битума разбавляли *n*-гексаном в объемном соотноше-

нии 1 : 40, раствор выдерживали в течение 1 сут, выпавший осадок отфильтровывали, помещали в бумажный патрон и в аппарате Сокслета промывали гексаном от масел и смол. Затем асфальтены из патрона вымывали хлороформом, отгоняли растворитель и сушили асфальтены до постоянной массы.

Гексановый раствор присоединяли к деасфальтенизированному природному битуму, отгоняли избыток растворителя, оставшуюся часть мальтенов наносили на слой активированного силикагеля АСК (соотношение 1 : 15), загружали полученную смесь силикагеля с адсорбированным материалом в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали нефтяные масла *n*-гексаном, смолы – смесью этанола и бензола (1 : 1) при температурах кипения данных растворителей. После удаления спирто-бензольного растворителя определяли содержание силикагелевых смол (СТО 1246–2011).

Определение группового состава масел

Групповой углеводородный состав масел исходного сырья и продуктов его крекинга устанавливали с помощью жидкостно-адсорбционной хроматографии на активированном Al₂O₃ с 3 мас. % воды (II степень активности по Брокману). Хроматографическая колонка (75 × 1.8 см) заполнялась сорбентом “мокрым” способом, в массовом соотношении образец/сорбент, равном 1 : 80. Навеску образца смешивали с гексаном и равномерно распределяли по всей поверхности сорбента. Затем *n*-гексаном выделяли фракции насыщенных, моно- и биароматических углеводородов (УВ), триароматические УВ элюировали смесью гексан/бензол (3 : 1 по объему), полиароматические УВ – смесью спирт/бензол (1 : 1). Контроль за разделением УВ различных классов осуществляли по электронным спектрам поглощения элюатов, снятым на спектрометре Specord UV-vis. Потери при отгоне растворителей из элюатов не превышали 2.5 мас. %.

Определение серы

Содержание общей серы в исследуемых образцах определяли рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным методом с исполь-

зованием прибора “Спектроскан S” (ГОСТ Р 51947–2002), обеспечивающего диапазон измерений 0.002–5 %.

Структурно-групповой анализ молекул смол и асфальтенов

Смолы и асфальтены, выделенные из природного битума и продуктов крекинга, исследовали с помощью структурно-группового анализа (СГА) по методике, основанной на совместном использовании результатов определения элементного состава, молекулярных масс и данных ПМР-спектроскопии (протонный магнитный резонанс) [12].

Элементный анализ смол и асфальтенов исходного битума и продуктов крекинга проводили с использованием CHNS-анализатора Vario EL Cube. Молекулярные массы измеряли криоскопией в нафталине с помощью прибора “Крион” (Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск). Спектры ПМР снимали на Фурье-спектрометре Avance-AV-300 с использованием в качестве растворителя дейтерохлороформа, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан при концентрации смол и асфальтенов 1 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Крекинг битума

В табл. 2 представлены данные по материальному балансу и вещественному составу жидких продуктов крекинга битума. Видно, что крекинг в течение 60 мин приводит к конденсации углеводородных и гетероорганических

соединений масел в смолы, содержание масел снижается на 4.1 мас. %, смол повышается на 2.9 мас. %. С увеличением продолжительности процесса до 80 мин возрастает деструкция смол и образуется дополнительное количество газа и кокса (суммарный выход 2.3 мас. %), при этом содержание масел на 1.7 мас. % ниже, чем в исходном битуме. При 100 мин крекинга деструкция смол увеличивается на 6.6 % и образуется дополнительное количество (2.6 мас. %) масляных компонентов.

При 120 мин крекинга наблюдается глубокая деструкция смол и асфальтенов: их содержание снижается на 12.9 и 2.6 мас. % соответственно по сравнению с исходным битумом. Однако выход масляных компонентов уменьшается на 4.9 мас. %, что обусловлено более высоким выходом побочных продуктов – газа и кокса (суммарно более 20 мас. %). Вероятно, с увеличением количества кокса на его поверхности протекают реакции глубокой деструкции компонентов битума с образованием газообразных соединений.

Для более глубокого изучения крекинга битума проведен групповой анализ масел (табл. 3). Видно, что при продолжительности процесса 60 мин содержание масел уменьшается на 4.1 мас. %, вероятно, вследствие реакций конденсации их компонентов. Содержание полиароматических соединений снижается на 7.5 мас. % в результате их частичной конденсации и образования смолистых компонентов. Отмечается образование би- и триароматических УВ, содержание которых увеличилось на 5.1 и 3.1 мас. % соответственно; содержание насыщенных соединений снизилось на 3.5 мас. %.

ТАБЛИЦА 2

Компонентный состав продуктов термокрекинга битума

Образец битума	Состав, мас. %				
	Масла	Смолы	Асфальтены	Газ	Кокс
Исходный	70.3	24.5	5.2	0	0
После крекинга продолжительностью, мин:					
60	66.2	27.4	4.8	0.6	1.0
80	68.6	23.7	5.4	0.9	1.4
100	72.9	17.9	5.4	1.8	2.0
120	65.4	11.6	2.6	14.2	6.2

ТАБЛИЦА 3

Углеродородный (УВ) состав масел продуктов крекинга природного битума (450 °С)

Образец битума	Выход масел, мас. %	Содержание УВ, мас. %				
		Насыщенные	Ароматические			
			Моно-	Би-	Три-	Поли-
Исходный	70.3	24.9	9.3	5.8	18.2	12.1
После крекинга продолжительностью, мин:						
60	66.2	21.4	8.0	10.9	21.3	4.6
80	68.6	21.8	7.9	11.7	21.6	5.6
100	72.9	23.2	7.8	12.5	21.5	7.9
120	65.2	21.0	7.2	7.4	19.6	10.0

При увеличении продолжительности крекинга до 80 мин содержание масляных компонентов уменьшается на 1.7 мас. %, при этом сохраняется тенденция изменения состава масляных компонентов: снижается доля моноароматических УВ, растет содержание би- и триароматических УВ. При времени крекинга 100 мин выход масел повышается на 2.6 мас. % за счет би- и триароматических УВ, доля которых возросла на 6.7 и 3.3 мас. % соответственно по сравнению с исходным битумом. Количество полиароматических УВ снизилось на 4.2 мас. % относительно исходного битума.

При 120 мин крекинга выход масел снижается на 5.1 мас. % по сравнению с исходным битумом. Наблюдается глубокая деструкция смол и масляных компонентов. С увеличением про-

должительности процесса от 100 до 120 мин содержание насыщенных компонентов уменьшается на 3.9 мас. %, моно- и полиаренов – на 2.1 мас. %. За счет более глубокой деструкции смолистых компонентов наблюдается прирост би- и триароматических соединений (на 1.6 и 1.4 мас. % соответственно).

Из данных табл. 2 видно, что крекинг продолжительностью 60 мин сопровождается приростом смолистых компонентов. Судя по УВ-составу масел, увеличение количества смол в продуктах крекинга обусловлено конденсацией полиароматических компонентов. Можно предположить, что основными продуктами деструкции смол являются биароматические УВ, содержание которых растет с увеличением времени крекинга от 60 до 100 мин (см. табл. 3).

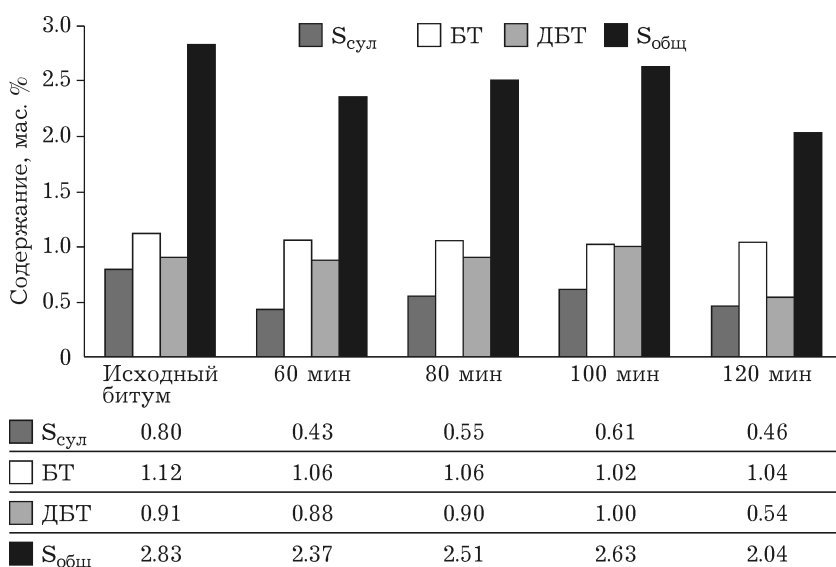


Рис. 1. Содержание групп сернистых соединений в маслах исходного битума и продуктов крекинга: $S_{\text{сул}}$ – сульфидная сера, БТ – бензотиофены, ДБТ – дибензотиофены, $S_{\text{общ}}$ – общая сера.

В маслах исходного битума преобладают бензо- (БТ) и дибензотиофены (ДБТ) (рис. 1). Содержание сульфидной серы составляет 0.80 мас. %. При крекинге битума в течение 60 мин содержание общей серы в маслах снижается на 0.46 мас. % за счет сульфидной серы (на 0.37 мас. %) и незначительной деструкции БТ и ДБТ (0.06 и 0.03 мас. % соответственно). При крекинге длительностью 80 мин содержание общей серы возрастает на 0.14 мас. %, распределение сернистых соединений по сравнению с 60 мин крекинга носит следующий ха-

рактер: содержание ДБТ растет (на 0.02 мас. %), БТ остается неизменным, а доля сульфидной серы повышается на 0.12 мас. % вследствие деструкции смолистых компонентов.

При 100 мин крекинга эта тенденция сохраняется: в составе масел повышается содержание общей серы, сульфидной и ДБТ. С увеличением времени крекинга до 120 мин содержание серы в маслах снижается на 0.79 мас. % по сравнению с исходным битумом. Содержание БТ во всех экспериментах уменьшается незначительно.

ТАБЛИЦА 4

Структурно-групповые параметры молекул асфальтенов мордово-кармальского битума и продуктов его крекинга

Параметр	Исходный битум	Жидкие продукты крекинга продолжительностью, мин			
		60	80	100	120
Средняя молекулярная масса, а. е. м.	1921	1293	1545	1668	820
Элементный состав, мас. %:					
С	81.2	79.9	81.1	80.4	79.1
Н	8.3	8.0	8.1	8.7	6.4
N	2.2	2.0	1.6	2.1	1.5
S	6.5	6.0	6.0	4.7	6.3
O	1.8	4.1	3.1	4.1	6.7
Атомное отношение Н/С	1.22	1.20	1.20	1.29	0.95
Число атомов в средней молекуле:					
С	130.1	86.1	104.5	111.7	54.1
Н	157.4	102.2	124.8	143.6	51.8
N	3.1	1.9	1.8	2.5	1.6
S	3.9	2.4	2.9	2.5	1.6
O	2.2	3.4	3.0	4.2	3.4
Число колец:					
K_o	24.3	15.7	18.3	21.2	10.7
K_a	14.7	10.1	12.2	10.8	8.7
$K_{нас}$	9.6	5.6	6.1	10.4	2.0
Доля пятичленных колец, q	0.21	0.22	0.20	0.26	0.2
Число блоков в молекуле, m_a	4.0	3.0	3.4	6.6	2.4
Степень замещенности ароматических ядер, σ_a	0.54	0.50	0.53	0.36	0.36
Распределение атомов С, %:					
f_a	43.1	45.5	46.4	54.0	65.0
f_n	29.9	26.1	23.0	25.5	14.0
f_n	27.0	28.4	30.6	20.5	21.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:					
C_a	56.1	39.1	48.4	60.3	35.2
C_n	39.0	22.5	24.1	28.4	7.5
C_n	35.0	24.4	32.0	23.0	11.4
C_α	19.4	12.7	16.8	16.8	8.2
C_γ	7.8	4.4	4.3	5.3	1.7

ТАБЛИЦА 5

Структурно-групповые параметры молекул смол мордово-кармальского битума и продуктов его крекинга

Параметр	Исходный битум	Жидкие продукты крекинга продолжительностью, мин			
		60	80	100	120
Средняя молекулярная масса, а. е. м.	743	773	696	768	454
Элементный состав, мас. %:					
С	80.2	80.5	79.9	80.8	81.3
Н	8.6	9.0	8.9	8.0	8.2
N	1.2	0.7	1.2	1.6	1.1
S	5.2	5.8	5.0	4.7	5.5
O	4.8	4.0	5.0	4.9	3.9
Атомное отношение Н/С	1.28	1.34	1.33	1.19	1.21
Число атомов в средней молекуле:					
С	49.7	51.9	46.4	51.7	30.8
Н	63.1	68.7	61.7	60.8	36.8
N	0.6	0.4	0.6	0.9	0.4
S	1.2	1.4	1.1	1.1	0.8
O	2.2	1.9	2.1	2.4	1.1
Число колец:					
K_o	10.8	8.7	8.4	11.6	5.4
K_a	3.8	4.4	3.7	5.0	3.5
$K_{нас}$	7.0	4.3	4.7	6.6	1.9
Доля пятичленных колец, q	0.20	0.21	0.22	0.19	0.19
Число блоков в молекуле, m_a	1.7	1.8	1.7	1.9	1.6
Степень замещенности ароматических ядер, σ_a	0.63	0.60	0.61	0.57	0.47
Распределение атомов С, %:					
f_a	31.1	35.6	32.5	39.3	49.9
f_n	58.1	33.4	41.6	51.9	24.1
f_n	10.8	31.0	25.9	8.8	26.0
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле:					
C_a	15.4	18.5	15.1	20.3	15.4
C_n	28.9	17.3	19.3	26.8	7.4
C_n	5.4	16.1	12.0	4.6	8.0
C_α	7.3	8.1	6.9	8.3	5.5
C_γ	3.8	4.0	3.7	3.3	1.8

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов

Для установления основных направлений деструкции высокомолекулярных компонентов проведен СГА смол и асфальтенов, выделенных из исходного битума и продуктов крекинга. В табл 4 и 5 приведены основные расчетные параметры усредненных молекул смол и асфальтенов. Число атомов углерода:

C_a – в ароматических, C_n – в нафтеновых кольцах, C_n – в алифатических фрагментах, C_α – в α -положении к ароматическому кольцу, C_γ – в положениях γ и далее от ароматического кольца. Число колец: K_o – общее, K_a – ароматических, $K_{нас}$ – насыщенных. Доля атомов углерода: f_a – в ароматических, f_n – в нафтеновых и f_n – в парафиновых фрагментах.

Согласно данным СГА, усредненная молекула асфальтенов исходного битума имеет молекулярную массу 1921 а. е. м. и состоит из четырех блоков (см. табл. 4), содержит 24 кольца – 15 ароматических и 9 нафтеновых. Атомное отношение $H/C = 1.22$. Следует отметить значительное количество гетероатомов в составе усредненной молекулы: два атома кислорода, четыре атома серы и три атома азота.

При крекинге битума в течение 60 мин изменяется средняя структура молекул асфальтенов. Молекулярная масса молекул асфальтенов снижается с 1921 до 1293 а. е. м., количество структурных блоков – с четырех до трех, общее количество колец – с 24 до 16 (за счет ароматических и нафтеновых). Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) уменьшается с 35 до 24.4, а их длина (C_p) – с 7.8 до 4.4. Таким образом, при времени крекинга 60 мин молекулы асфальтенов уменьшаются за счет сокращения числа блоков, сама молекула становится более сконденсированной, число алифатических фрагментов уменьшается.

При увеличении продолжительности крекинга битума до 80 мин средняя структура молекул асфальтенов претерпевает следующие изменения: молекулярная масса увеличивается до 1545 а. е. м., количество блоков – с 3 до 3.4, общее число колец – с 15.7 до 18.3, число атомов углерода в алифатических фрагментах – с 24.4 до 32.0. Распределение атомов углерода в ароматических циклах средней молекулы асфальтенов: $f_a = 46.4\%$. Эти изменения обусловлены тем, что деструкция, преобладающая над процессом конденсации при 80 мин крекинга, способствует присоединению образующихся при деструкции смол и масляных компонентов радикалов к структурам асфальтенов и образованию более крупных молекул.

При крекинге в течение 100 мин процесс укрупнения средней молекулы асфальтенов продолжается. Молекулярная масса растет до 1668 а. е. м., что на 123 а. е. м. выше, чем при 80 мин крекинга, за счет увеличения количества атомов С и Н в составе средней молекулы асфальтенов на 7.2 и 18.8 соответственно. Число блоков растет с 3.4 до 6.6, а их размер уменьшается по сравнению с данными для крекинга в 80 мин. Вероятно, это обусловлено конденсацией масел и смол с образованием ас-

фальтенов. В средней молекуле асфальтенов растет общее количество колец (на 2.9) за счет увеличения нафтеновых циклов (на четыре) и частично за счет реакций циклизации алифатических фрагментов (C_n), количество которых снижается на девять.

При времени крекинга 120 мин наблюдается деструкция всех компонентов битума (см. табл. 2). Молекулярная масса средней молекулы асфальтенов уменьшается с 1668 до 820 а. е. м., количество блоков в структуре средней молекулы асфальтенов – с 6.6 до 2.4. Доля атомов углерода в ароматических циклах продолжает расти: $f_a = 65\%$, общее количество циклов в молекуле достигает 11 (девять ароматических и дванафтеновых). Минимальное количество атомов углерода в алифатических фрагментах (11) свидетельствует о глубокой деструкции молекул асфальтенов. Таким образом, при 120 мин крекинга средние структуры молекул асфальтенов подвергаются глубокому разрушению за счет реакций деалкилирования и ароматизации.

Средняя молекула смол исходного битума с молекулярной массой 743 а. е. м. состоит преимущественно из нафтеновых и ароматических колец. Содержание ароматических атомов углерода C_a составляет всего 1/3 от общего числа атомов углерода, доля атомов углерода в ароматических циклах невысокая (31.1%). Средняя молекула смол преимущественно двухблочная, общее число колец 10.8 (3.8 – ароматические, 7.0 – нафтеновые). Низкое отношение H/C (1.28) обусловлено высоким содержанием колец и значительной их замещенностью σ_a . Также следует отметить, что в составе средней молекулы смол имеются два атома кислорода, по одному атому серы и азота.

Содержание смол при крекинге битума в течение 60 мин увеличивается (см. табл. 2) за счет реакций конденсации масляных компонентов, а также серосодержащих соединений – сульфидов и ДБТ. Растет молекулярная масса смол (до 773 а. е. м.), общее число колец уменьшается до девяти (за счет снижения нафтеновых с 7.0 до 4.3 и незначительного увеличения ароматических с 3.8 до 4.4). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) повышается на 11 за счет конденсации компонентов масел, на что указывает также рост отношения H/C до 1.34 (на 0.06). Повышение содержания серы в составе средних молекул смол

с 1.2 до 1.4 % обусловлено переходом сульфидной серы и ДБТ (см. рис. 1), о чем свидетельствует увеличение доли пятичленных колец. При этом видно (см. табл. 3), что масла обогащаются би- и триароматическими компонентами за счет частичной деструкции смол и асфальтенов.

При продолжительности крекинга 80 мин структура средней молекулы смол изменяется незначительно. Снижаются молекулярная масса (с 773 до 696 а. е. м.) и количество колец (до 8.4), число блоков остается неизменным (1.7). Количество атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) уменьшается с 16.1 до 12, что также указывает на незначительное разрушение фрагментов смол по сравнению с крекингом битума в течение 60 мин. В составе жидких продуктов растет доля масел за счет би- и полиароматических углеводородов. Вероятно, образующиеся при деструкции смол и асфальтенов радикалы формируют компоненты масел.

С увеличением времени крекинга до 100 мин средняя молекулярная масса смол жидких продуктов возрастает с 696 до 768 а. е. м., содержание атомов С – на 5.3, а число атомов Н уменьшается на 0.9. Количество колец увеличивается на 3.2 (до 11.6) за счет одного ароматического и двух нафтеновых циклов, вследствие чего доля атомов углерода в ароматических циклах (f_a) возрастает на 6.8 %. Число атомов углерода в алифатических фрагментах (C_n) снижается (с 12 до 4.6), как следствие, уменьшается отношение Н/С (с 1.33 до 1.19). Количество кислорода и азота в составе средней молекулы незначительно увеличивается.

При продолжительности крекинга 120 мин молекулярная масса средней молекулы смол уменьшается с 768 до 454 а. е. м., количество колец – с 11.6 до 5.4 (K_a – с 5.0 до 3.5, $K_{нас}$ – с 6.6 до 1.9), блоков – с 1.9 до 1.6. Почти 50 % атомов углерода (f_a) находится в ароматических циклах. Количество углерода в алифатических фрагментах увеличивается с 4.6 до 8, вероятно, за счет разрыва нафтеновых циклов. В жидких продуктах снижается содержание масел (на 5.1 мас. %), смол (на 12.9 мас. %) и асфальтенов (на 2.6 мас. %) (см. табл. 2). В маслах уменьшается количество ароматических структур (на 3.2 мас. %), а в асфальтенах

и смолах растет доля атомов С в ароматических циклах (f_a) в составе средней молекулы (на 21.9 и 18.8 % соответственно), а число нафтеновых структур снижается более чем в 2 раза. Это указывает на протекание реакции ароматизации в молекулах смол и асфальтенов и образование кокса из асфальтенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с увеличением продолжительности крекинга мордово-кармальского битума (450 °С, 60–120 мин) растет выход газа и кокса. При термообработке в течение 60 и 80 мин преобладают реакции конденсации: содержание масел уменьшается на 4.1 и 1.7 % соответственно за счет полиароматических компонентов. Крекинг продолжительностью 80 мин сопровождается небольшой деструкцией смол (0.8 %), тогда как при 60 мин процесса их содержание увеличилось на 2.9 мас. %. Увеличение времени термообработки битума до 100 мин способствует более значительной деструкции смол (на 6.6 %) и приросту масел на 2.6 %, а в дальнейшем наблюдается глубокая деструкция всех компонентов битума: масел (4.9 мас. %), смол (12.9 мас. %) и асфальтенов (2.6 мас. %). Основным продуктом деструкции смолистых компонентов являются биароматические компоненты, а полиароматические склонны к конденсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Окунев А. Г., Пархомчук Е. В., Лысиков А. И., Парунин П. Д., Семейкина В. С., Пармон В. Н. // Усп. химии. 2015. № 9. С. 987–999.
- 2 Shahandeh H., Li Z. // Energy & Fuels. 2016. Vol. 30. P. 520–5213.
- 3 Nassar N. N., Hassan A., Pereira-Almao P. // Energy & Fuels. 2011. Vol. 25. P. 1566–1570.
- 4 Qing-Kun Liu, Yan Xu, Xue-Cai Tan, Pei-Qing Yuan, Zhen-Min Cheng and Wei-Kang Yuan // Energy & Fuels. 2017. Vol. 30. P. 3620–3628.
- 5 Sviridenko N. N., Krivtsov E. B., Golovko A. K., Krivtsova N. I. // Petroleum and Coal. 2016. Vol. 58, No. 7. P. 732–735.
- 6 Sodero A. C. R., Silva H. S., Level P. G., Bouyssiere B., Korb J-P., Carrie H., Alfara A., Bemguem D., Baraille I. // Energy&Fuels. 2016. Vol. 30. P. 4758–4766.
- 7 Ortega García F. J. and Juamrez E.J. // Energy & Fuels. 2017. Vol. 31. P. 7995–8000.
- 8 Свириденко Н. Н., Кривцов Е. Б., Головки А. К. // Химия уст. разв. 2017. Т. 25, № 1. С. 79–84.

- 9 Hauser A., Humaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M. A. // *Energy & Fuels*. 2014. Vol. 28. P 4321–4332.
- 10 Zhang J. X., Zhou Y., Xu Y., Tian H. P. // *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*. 2014. Vol. 16. P. 7–11.
- 11 Морозов М. А., Акимов А. С., Журавков С. П., Свириденко Н. Н., Золотухина Н. Ю., Головки А. К., Восмерилов А. В., Федущак Т. А. // *Изв. Том. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2017. Т. 328, № 8. С. 16–24.
- 12 Камьянов В. Ф., Большаков Г. Ф. // *Нефтехимия*. 1984. № 4. С. 450–459.

