

УДК 665.642:547.9

## ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ СМОЛ И МАСЕЛ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА НАПРАВЛЕННОСТЬ ИХ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

© 2017 г. Г. С. Певнева\*, Н. Г. Воронецкая, Д. С. Корнеев, А. К. Головки

*Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, Томск, Россия*

*\*E-mail: pevneva@ipc.tsc.ru*

Поступила в редакцию 15.12.2016 г.

Изучены термические превращения углеводородов, смол и смеси углеводородов и смол тяжелой нефти Усинского месторождения (Республика Коми). Получены данные по материальному балансу процесса, составу газообразных и жидких продуктов термолитического разложения. Изучены структурные характеристики асфальтенов и смол, образующихся при термолитическом разложении, и проанализированы изменения в углеводородном составе продуктов термолитического разложения. Показано, что в присутствии смол меняется направленность термических превращений углеводородов. При термолитическом разложении смол реакции деструкции способствуют образованию углеводородов, а реакции поликонденсации приводят к образованию асфальтенов.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, термолитическое разложение, смолы, асфальтены, углеводороды, структурно-групповой анализ, превращения.

**DOI:** 10.7868/S0028242117040128

Для увеличения глубины переработки тяжелого углеводородного сырья целесообразно использовать уже освоенные промышленностью процессы, такие как термический крекинг или замедленное коксование с последующим гидрооблагораживанием жидких продуктов [1]. Внедрение новых технологических решений в переработку такого сырья с включением в схему процесса термолитического разложения способствует увеличению глубины переработки нефти, подготовке сырья для различных технологических процессов, организации производства новых видов продукции и одновременно решению экологических задач, связанных с утилизацией некондиционных нефтяных остатков [2, 3]. Особенности углеводородного состава и структурных характеристик высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов оказывают влияние на глубину их термодеструкции [4–10]. Исследования термических превращений углеводородов (УВ) и смол позволят оценить реакционную способность и стабильность смол в термических процессах, взаимное влияние смол и углеводородов на процесс крекинга.

Цель работы – изучение взаимного влияния смол и углеводородов на их термические превращения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – смолы и масла (концентрат углеводородов и низкомолекулярных гетероатомных соединений), выделенные из нефтяной нефти Усинского месторождения Тимано-Печерского нефтегазового бассейна. Характеристика нефти представлена в табл. 1. Нефть является тяжелой, высокосернистой, высокосмолистой и содержит большое количество асфальтенов (8.1%).

Термолитическому разложению подвергали модельную смесь, содержащую 82.0% масел и 18.0% смол усинской нефти, а также отдельно масла и отдельно смолы в тех же условиях.

Термолитическое разложение проводили в реакторе закрытого типа в среде аргона в течение 2 ч при температуре 450°C. В работе [8] проведен термолитический разложение усинской нефти в интервале температур от 350 до 500°C с различной продолжительностью и показано, что оптимальными условиями для получения максимального количества топливных фракций и не высокого образования газообразных и твердых продуктов являются температура 450°C и продолжительность 2 ч. В результате крекинга образуются газообразные и жидкие продукты и продукты уплотнения. По мере углубления процесса крекинга, образующиеся продукты уплотнения, обедняются водородом и дают последовательно смолы, асфальтены, карбены, карбоиды.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики нефти

Показатели	Значения
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	967
Молекулярная масса, а. е. м.	365
Содержание, мас. %: углерода	84.94
водорода	11.98
серы	1.98
азота	0.63
кислорода	0.47
Н/С	1.68
Содержание, мас. %: масел (углеводородов)	73.9
смола	18.0
асфальтенов	8.1

Материальный баланс процесса термолиза оценивали по выходу – газообразных, жидких и твердых продуктов. Под “твердыми продуктами” подразумеваются коксоподобные продукты уплотнения, нерастворимые в полярных органических растворителях. В данной работе они не исследовались. Выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора после их удаления из реактора. После декантации жидких продуктов реактор промывали хлороформом. Жидкие продукты термолиза и хлороформный раствор объединяли и фильтровали через бумажный фильтр для отделения твердых продуктов. Растворитель упаривали на роторном испарителе, жидкие продукты сушили под вакуумом, после чего определяли их выход.

Состав газов, образующихся при термолизе, анализировали на хроматографе “Хроматрон” с детектором по теплопроводности параллельно на двух колонках по ГОСТ 23781-87 [11].

В жидких продуктах термолиза определяли существенный состав – содержание асфальтенов, смола и масел. Асфальтены являются продуктами уплотнения, не растворимыми в низших *n*-алканах, но растворимыми в хлороформе и ароматических углеводородах. Согласно общепринятым представлениям к нефтяным асфальтенам относятся как первичные, выделенные из сырых нефтей и природных битумов, так и вторичные, выделенные из продуктов нефтепереработки, претерпевшие химические и структурные изменения [12–15]. Для определения содержания асфальтенов жидкие продукты обрабатывали 40-кратным избытком гексана по методике [16]. Полученные после деасфальтенизации мальтены наносили на силикагель АСК, который загружали в аппарат Сокслета. Сначала неполярным растворителем (*n*-гексаном) экстрагировали масла, а затем смесью полярных растворителей бензола и этанола в соотношении 1 : 1 экстрагировали смолы.

Структурно-групповой анализ смол и асфальтенов проводили по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместном использовании данных об элементном составе, средних молекулярных массах и данных спектроскопии ПМР [17]. Элементный состав определяли на CHNS-анализаторе Vario EL Cube. Спектры ПМР регистрировали с помощью Фурье-спектрометра AVANCE-AV-300 (растворитель – дейтерохлороформ, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан). Молекулярные массы измеряли криоскопическим методом в нафталине на приборе “Крион”, созданном в ИХН СО РАН.

Групповой состав ароматических УВ определяли методом жидкостно-адсорбционной колонной хроматографии [18]: из масел выделяли насыщенные УВ, а затем моно-, би-, три- и полиарены. В качестве адсорбента использовался нейтральный оксид алюминия активностью II по Брокману. Соотношение адсорбента к образцу составляло 80 : 1 (по массе). Для десорбции УВ применялся гексан.

Хроматомасс-спектральный анализ индивидуального состава насыщенных, моно-, би- и триароматических УВ проведен на квадрупольной системе GSMS-QP5050 “Shimadzu”, снабженной капиллярной кварцевой колонкой DB5-MS, в режиме программирования температуры с 80 до 290°C со скоростью 2°C/мин, конечная температура поддерживалась постоянной в течение 25 минут, газ-носитель – гелий.

Индивидуальные УВ идентифицированы с использованием библиотек масс-спектров NIST11, NIST02 и Willey229 при анализе масс-фрагментограмм по характеристичным ионам для алканов –  $m/z$  57, 71, 183, цикланов –  $m/z$  69, 83, 191, 217, алкилбензолов –  $m/z$  91, 105, 119, 133; алкилнафталинов –  $m/z$  128, 142, 156, 170, 184; алкилфенантронов –  $m/z$  178, 192, 206, 220; дибензотиофенов –  $m/z$  184, 198, 212, 226.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Структурные характеристики смол усинской нефти.*

Средние молекулы исходных смол имеют молекулярную массу 812 а. е. м. и содержат, помимо С и Н, гетероатомы N, S и O, на долю которых приходится 9.5% (табл. 2). Значение отношения Н/С равно 1.37. Атомы углерода по фрагментам средних молекул смол распределены практически равномерно: относительное содержание атомов углерода в ароматических кольцах ( $f_a$ ) составляет 31.8%, в нафтеновых ( $f_n$ ) – 34.8%, на долю алифатического углерода ( $f_n$ ) приходится 33.4%.

Структурные блоки состоят из полициклического ядра, содержащего ароматические и нафтеновые кольца, и алифатических цепочек. Атомы

**Таблица 2.** Структурно-групповые характеристики смол и асфальтенов

Параметры средних молекул	Смолы				Асфальтены			
	исходные	термолизатов			исходные	термолизатов		
		УВ	смоЛ	смеси УВ + С <sub>м</sub>		УВ	смоЛ	смеси УВ + С <sub>м</sub>
Молекулярная масса, а. е. м.	812	578	434	568	1405	1712	640	1253
Число атомов в средней молекуле								
С	54.9	39.8	29.8	38.6	92.5	108.9	43.4	86.6
Н	75.1	50.6	38.0	50.0	109.1	117.7	45.2	97.5
N	0.6	0.2	0.3	0.3	1.1	1.1	0.7	1.2
S	0.7	0.6	0.3	0.6	1.7	1.9	0.3	1.6
O	2.8	1.7	1.6	1.8	7.1	13.1	3.3	3.1
H/C	1.37	1.27	1.28	1.29	1.18	1.08	1.04	1.13
Число углеродных атомов разного типа в средней молекуле								
C <sub>ар</sub>	17.5	12.8	12.7	11.7	42.2	50.6	22.2	36.7
C <sub>н</sub>	19.1	23.6	8.8	23.0	20.5	34.7	18.5	44.3
C <sub>п</sub>	18.4	3.3	8.3	3.9	29.8	23.6	2.8	5.5
C <sub>α</sub>	7.4	5.9	5.5	5.6	13.6	18.5	9.5	13.2
C <sub>γ</sub>	5.1	3.1	1.5	3.1	5.6	4.8	1.2	3.9
Кольцевой состав								
K <sub>о</sub>	8.9	8.6	5.0	8.3	15.8	21.6	9.8	19.8
K <sub>ар</sub>	4.2	2.9	2.8	2.7	10.6	13.0	5.2	9.0
K <sub>н</sub>	4.7	5.7	2.2	5.6	5.2	8.7	4.5	10.8
Распределение атомов С, %								
f <sub>а</sub>	31.8	32.2	42.6	30.2	45.6	46.5	51.1	42.4
f <sub>н</sub>	34.8	59.4	29.5	59.7	22.2	31.8	42.5	51.2
f <sub>п</sub>	33.4	8.4	27.9	10.1	32.2	21.7	6.4	6.4
m <sub>а</sub>	1.8	1.5	1.5	1.4	3.1	3.6	2.0	2.8

C<sub>ар</sub> – углерод ароматический; C<sub>н</sub> – углерод в нафтеновых кольцах; C<sub>п</sub> – углерод в алифатических цепях; C<sub>α</sub> – углерод в α-положении к циклическому кольцу; C<sub>γ</sub> – углерод в терминальных метильных группах; K<sub>о</sub> – общее количество колец; K<sub>ар</sub> – количество ароматических колец; K<sub>н</sub> – количество нафтеновых колец, m<sub>а</sub> – число блоков в молекуле

серы, азота и кислорода входят в состав полициклических ядер, алифатических цепочек. В среднем молекулы смол являются двухблочными (m<sub>а</sub> = 1.8). Полициклическое ядро в среднем содержит 4 ароматических и 5 нафтеновых колец и алифатических цепочек с 18.4 атомами углерода (C<sub>п</sub>). На долю пятичленных колец в циклических системах приходится всего 0.19%.

### Термолиз смол

Материальный баланс термолиза смол представлен в табл. 3.

Термолиз смол сопровождается образованием значительного количества твердых продуктов (38.9 мас. %), что обусловлено реакциями деструкции смолистых компонентов с последую-

щей конденсацией образующихся полинафтоароматических фрагментов в нерастворимые продукты. Твердые продукты, представляющие собой коксоподобные вещества, в работе не анализировались.

Выход газообразных продуктов составляет 2.4 мас. %, в которых содержатся H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и углеводороды C<sub>1</sub>–C<sub>5</sub> (табл. 2). В продуктах термолиза смол содержание метана и этана одинаковое, пропана содержится чуть меньше.

Выход жидких продуктов при термолизе смол составляет 58.6%, в которых содержится 33.6% углеводородов, а количество образовавшихся асфальтенов в 2.5 раза превышает количество “остаточных” смол (табл. 3). Асфальтены образуются за счет реакций конденсации полинафтоароматических фрагментов смол, образующихся

Таблица 3. Материальный баланс процесса термоллиза и состав продуктов

Продукты	Содержание, мас. %				
	исходные УВ	в исходной смеси УВ + С <sub>М</sub>	в термоллизатах		
			смеси УВ + С <sub>М</sub>	УВ	смола
Твердые	—	—	0.3	0.9	39.0
Газообразные, в том числе:			2.7	2.9	2.4
H <sub>2</sub>	—	—	0.25	0.23	0.07
CO <sub>2</sub>	—	—	0.37	0.36	0.57
CH <sub>4</sub>	—	—	1.49	1.38	0.58
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	—	—	0.31	0.46	0.58
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	—	—	0.21	0.35	0.40
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	—	—	0.03	0.03	отс.
<i>изо</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	0.03	0.05	0.11
<i>н</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	—	—	0.04	0.07	0.11
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	—	—	0.02	0.02	отс.
<i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	—	отс.	0.02	отс.
<i>н</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	—	—	отс.	0.01	отс.
Жидкие, в том числе:			97.0	96.2	58.6
смолы	—	18.0	25.0	5.6	7.2
асфальтены	—	отс.	1.1	0.4	17.8
Масла, в том числе:	100	82.0	70.8	90.2	33.6
насыщенные	34.3	28.1	23.8	25.3	9.5
моноарены	15.2	12.5	15.2	18.4	5.2
биарены	12.1	10.0	7.0	14.0	4.3
триарены	10.1	8.3	9.7	12.6	3.8
полиарены	28.3	23.2	15.2	19.9	10.8

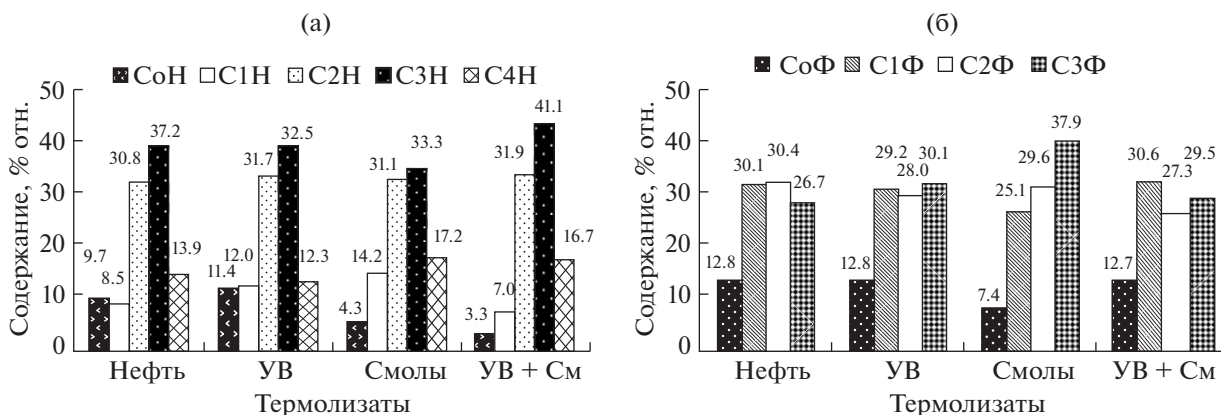
в результате их деструкции. “Остаточные” смолы отличаются от исходных меньшей молекулярной массой, содержат меньше гетероатомов и число атомов углерода в алкильных цепочках (табл. 2). Полициклонафтоароматическое ядро “остаточных” смол гораздо меньше по размеру, чем исходных смол и состоит в среднем из 5 колец. Вклад нафтеновых и ароматических циклов примерно равнозначен. В среднем молекулы смол являются двухблочными также как и молекулы исходных смол.

Асфальтены, выделенные из жидких продуктов термоллиза смол, имеют молекулярную массу в 2.5 раза меньшую, чем у исходных асфальтенов (табл. 2). Полициклонафтоароматическое ядро новообразованных асфальтенов построено из 10 колец, причем вклад ароматических циклов превышает число нафтеновых. Их средняя молекула является двухблочной и имеет скудное алифатическое обрамление ( $C_n = 2.8$ ), число терминальных метильных групп ( $C_\gamma$ ) равно 1.2. Асфальтены

при последующем уплотнении преобразуются в твердые нерастворимые в хлороформе продукты.

При термоллизе смол образуются как насыщенные, так и ароматические углеводороды. Суммарное содержание ароматических углеводородов в 2.5 раза превышает количество насыщенных (табл. 3). Ароматические углеводороды представлены моно-, би-, три- и полиаренами, среди которых в термоллизате смол преобладают полиарены.

Индивидуальный состав углеводородов проанализирован методом хромато-масс-спектрометрии. Насыщенные углеводороды представлены алифатическими и циклическими соединениями: *n*-алканами, алкенами, циклогексанами, циклопентанами. Гомологический ряд *n*-алканов составляют соединения с 12–35 атомами углерода в молекуле, максимум в распределении приходится на низкомолекулярные гомологи C<sub>14</sub>–C<sub>17</sub>. Содержание низкомолекулярных *n*-алканов C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub> (нм) преобладает над содержанием высоко-



Групповой состав (а) алкилнафталинов, (б) алкилфенантронов.

комолекулярных  $C_{21}$ – $C_{31}$  (вм) гомологов в 2.2 раза. В термолизате смол преобладают *n*-алкены с четным числом атомов углерода в молекуле над нечетными алкенами. Алкилбензолы ( $C_nH_{2n-6}$ ) термолизата смол представлены гомологическими рядами *n*-алкилбензолов  $C_{12}$ – $C_{21}$  и *орто*-, *мета*- и *пара*-*n*-алкилтолуолов состава  $C_{12}$ – $C_{23}$  с максимумом, приходящимся на гомологи с 12 атомами углерода. Следует отметить, что в исходной нефти присутствуют только триметилалкилзамещенные бензолы  $C_{13}$ – $C_{21}$  *m/z* 133, поскольку седиментогенез исходного органического вещества, принимавшего участие в формировании этой нефти, осуществлялся в восстановительной обстановке в зоне сероводородного заражения [19]. Факт присутствия в продуктах термолиза смол гомологических серий *n*-алкилбензолов и *n*-алкилтолуолов при отсутствии триметилалкилзамещенных бензолов требует дополнительных исследований.

Среди алкилнафталинов ( $C_nH_{2n-12}$ ) содержание триметилнафталинов ( $C_3H$ )  $\geq$  диметил- ( $C_2H$ )  $>$  тетраметил- ( $C_4H$ )  $>$  метил- ( $C_1H$ )  $>$  голаядерных нафталинов ( $C_0H$ ) (рисунок). В составе триароматических углеводородов ( $C_nH_{2n-18}$ ) количество триметилфенантронов ( $C_3F$ ) преобладает над диметилфенантренами ( $C_2F$ ), метилфенантренами ( $C_1F$ ) и голаядерным феноантроном ( $C_0F$ ), также идентифицированы антрацен и 2-метилантрацен. Полициклические ароматические углеводороды представлены тетрааренами–пиреном ( $C_nH_{2n-22}$ ) и хризеном ( $C_nH_{2n-24}$ ), а сернистые соединения – изомерами бензо- и дибензотиофенов (ДБТ).

#### Термолиз углеводородов

Исследование термических превращений УВ проведено с целью использования этих данных для оценки взаимного влияния смол при сов-

местном присутствии в смеси углеводородов и смол.

Выход твердых продуктов при термолизе УВ невысок и составляет 0.9% (табл. 3). Поскольку термические превращения УВ протекают по радикально-цепному механизму, то образованию твердых продуктов способствуют реакции деструкции углеводородов и поликонденсации углеводородных фрагментов, приводящие к образованию смол и асфальтенов с последующим их уплотнением и преобразованием в нерастворимые в хлороформе продукты.

При термолизе УВ образуется 2.9% газообразных продуктов, состоящих из  $H_2$ ,  $CO_2$  и углеводородов  $C_1$ – $C_5$  (табл. 3). При термолизе УВ выделяется в 1.6 раза меньше  $CO_2$ , чем при термолизе смол, поскольку в маслах по данным элементного анализа доля кислорода (0.62 мас. %) значительно ниже, чем в смолах. Среди углеводородных газов преобладает метан, на долю которого приходится 46.9%. В отличие от газов термолиза смол в этих продуктах присутствуют олефиновые УВ.

Анализ состава жидких продуктов термолиза УВ свидетельствует о том, что помимо УВ, на долю которых приходится свыше 90%, в термолизатах присутствуют новообразованные смолы и асфальтены (табл. 3), получающихся при реакциях деструкции УВ и поликонденсации образующихся радикальных фрагментов.

Изменение углеводородного состава продуктов термолиза УВ сопоставляли с составом исходных масел. Показано, что термолиз УВ приводит к уменьшению содержания насыщенных УВ и полиаренов в 1.4 раза и увеличению количества моно-, би- и триаренов в 1.2–1.3 раза по сравнению с исходными маслами.

Увеличение количества моно-, би- и триаренов, возможно, связано с дегидроароматизацией нафтенных УВ. В пользу этого предположения может свидетельствовать высокое содержание  $H_2$

в газообразных продуктах термолита масел и снижение содержания насыщенных УВ по сравнению с исходными маслами. Снижение содержания полиаренов, возможно, обусловлено тем, что они участвуют в реакциях поликонденсации, приводящей к образованию смол и асфальтенов.

По данным хромато-масс-спектрального анализа в термолитате УВ присутствуют *n*-алканы  $C_{12}$ – $C_{35}$  и четные *n*-алкены  $C_{16}$ – $C_{28}$ . Содержание низкомолекулярных *n*-алканов после термолита увеличивается (нм/вм = 1.5) по сравнению с исходной нефтью (нм/вм = 1.4). Алкилбензолы представлены только гомологической серией триметилалкилзамещенных бензолов  $C_{13}$ – $C_{21}$  *m/z* 133. Распределение алкилнафталинов по концентрациям в исходной нефти имеет вид:  $C_3H > C_2H \gg C_4H > C_0H > C_1H$  (рисунок). После термолита среди них, по-прежнему, преобладают  $C_3H$  и  $C_2H$  нафталины, однако количество  $C_0H$  и  $C_1H$  нафталинов возрастает. В составе фенантронов в результате термолита увеличивается содержание  $C_3\Phi$  фенантронов, а количество  $C_2\Phi$  и  $C_1\Phi$  уменьшается по сравнению с исходной нефтью.

Как было отмечено выше, термолит УВ сопровождается образованием смол и асфальтенов. Поскольку в исходном образце смолы и асфальтены отсутствовали, то структура новообразованных смол и асфальтенов формировалась из углеводородных радикалов, которые образуются при крекинге согласно радикально-цепному механизму. Вероятными реакциями могут являться реакции циклизации алифатических углеводородных радикалов с образованием нафтеновых фрагментов, либо реакции деалкилирования ароматических и нафтеновых углеводородов с последующей их конденсацией. Какие из этих реакций первичны, а какие вторичны, определить для такой сложной системы как нефтяные масла невозможно. Нельзя недооценивать вклад вторичных процессов, протекающих в замкнутом пространстве, хотя оценить его при данных условиях термолита не представляется возможным.

Сравнивая структуру новообразованных смол термолитата УВ с исходными смолами следует отметить, что они имеют меньшую молекулярную массу, меньшее число атомов азота, серы, значение отношения Н/С (табл. 2). Средняя молекула новообразованных смол представляет собой полициклонафтеноароматическое ядро, состоящее, в среднем, из 9 колец. Вклад нафтеновых циклов в общее число колец в 2 раза выше, чем ароматических, тогда как в исходных смолах их вклад практически равнозначен. Молекула смол окружена тремя алифатическими заместителями (при условии, что нет разветвления) о чем свидетельствует число терминальных метильных групп  $C_\gamma$  равное 3.1. Поскольку число атомов углерода в алкильных цепочках  $C_\pi$  равно 3.4, то, наиболее ве-

роятно, что алифатические заместители являются метильными. В среднем молекула новообразованных смол является двухблочной, также как и молекула исходных смол.

Новообразованные асфальтены термолитата УВ крупнее, чем исходные асфальтены и асфальтены, образовавшиеся при термолите смол. Они имеют большую молекулярную массу, меньшее значение отношения Н/С, состоят из четырех блоков, их полинафтеноароматическое ядро представляет собой конденсированную из 13 ароматических и 9 нафтеновых циклов структуру с 23.6 атомами углерода в алифатических цепочках. Содержание S и N сопоставимо с их содержанием в исходных асфальтенах (табл. 2).

#### *Термолит смеси углеводороды + смолы (УВ+См)*

Выход твердых продуктов при термолите смеси УВ+См значительно ниже, чем при термолите одних УВ и составляет 0.3%, а выход газообразных продуктов сопоставим с выходом газов термолитата УВ и смол и составляет 2.7% (табл. 3). Состав газообразных продуктов термолитата смеси УВ + См сходен с таковым для продуктов термолитата УВ, но отличается от газов термолитата смол. Таким образом, введение смол в углеводородную смесь существенным образом не отразилось ни на увеличении выхода твердых продуктов, ни на изменении состава газов.

Количество жидких продуктов, образующихся при термолите УВ и смеси УВ + См, сопоставимо. При термолите смеси УВ + См образуются асфальтены (1.1%), которых не было в исходной смеси, и дополнительное количество смол. Количество смол увеличилось на 7.0% по сравнению с их количеством в исходной смеси (18%). Эти данные позволяют предположить, что в этом процессе реакции поликонденсации превалировали над реакциями распада смол.

Сопоставительный анализ данных по углеводородному составу термолитата УВ + См и термолитата УВ показал, что введение смол оказывает влияние на направленность термических превращений углеводородов. По сравнению с термолитатом УВ количество насыщенных углеводородов уменьшилось в 1.1 раза, биаренов- в 2 раза, остальных аренов- в 1.2–1.3 раза. Вероятно, снижение содержания как насыщенных так и ароматических углеводородов могло произойти за счет их участия в образовании асфальтенов и дополнительного количества смол.

По данным хроматомасс-спектрального анализа в термолитате УВ+См присутствуют *n*-алканы  $C_{12}$ – $C_{35}$  с максимумом в молекулярно-массовом распределении, приходящимся на низкомолекулярные гомологи  $C_{14}$ – $C_{17}$ . В этом термолитате содержание низкомолекулярных *n*-алканов су-

щественно ниже, чем в остальных термолизатах ( $\text{нм/вм} = 1.1$ ). Четные  $n$ -алкены представлены соединениями  $\text{C}_{16}$ - $\text{C}_{28}$ . В отличие от термолизата смол в этом термолизате идентифицированы только триметилалкилзамещенные алкилбензолы ( $m/z$  133).

Также как в термолизатах масел и смол  $\text{C}_3\text{H}$  преобладают над  $\text{C}_2\text{H}$ ,  $\text{C}_4\text{H}$  и  $\text{C}_1\text{H}$  нафталинами, но содержание  $\text{C}_0\text{H}$  нафталина в 3.5 раза ниже, чем в термолизате УВ и в 1.3 раза ниже по сравнению в термолизатом смол (рисунок). Состав алкилфенантронов термолизата УВ + См сходен с таковым для термолизата УВ, но отличается от состава алкилфенантронов термолизата смол. Также как и в термолизате смол присутствуют антрацен и 2-метилантрацен. Среди изомеров ДБТ преобладают диметилДБТ.

Смолы, образовавшиеся при термолизе модельной смеси УВ + См, отличаются от исходных смол меньшей молекулярной массой, меньшим содержанием гетероатомов, числом атомов углерода в алкильном обрамлении и числом ароматических колец, значением отношением Н/С. Таким образом, эти данные свидетельствуют о том, структура молекул смол в процессе термолиза претерпевает изменения за счет реакций деструкции, а параллельно протекающие реакции конденсации приводят к образованию молекул смол с иными структурными характеристиками.

Сопоставительный анализ структурных характеристик смол, образовавшихся при термолизе модельной смеси УВ + См, показал, что они имеют молекулярную массу и структурные параметры сопоставимые с таковыми для смол термолиза УВ (табл. 2).

При термолизе смеси УВ + См образуются асфальтены, молекулярная масса которых в 1.4 раза ниже, чем асфальтенов образовавшихся после термолиза УВ (табл. 2). Средняя молекула асфальтенов термолизата смеси УВ + См образовалась при участии ~9 ароматических и 11 нафтеновых циклов. В среднем их молекула трехблочна, лишь каждая четвертая может быть двухблочной. Эти асфальтены отличаются от асфальтенов термолизата УВ меньшим содержанием ароматических колец и парафиновых атомов углерода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реакции деструкции при термолизе смол приводят к образованию углеводородов, а последующая поликонденсация фрагментов смол способствует образованию асфальтенов, которые отсутствовали в исходном образце. “Остаточные” смолы отличаются от исходных меньшей молекулярной массой, содержат меньше гетероатомов, число атомов углерода в алкильных цепочках и число колец. Вклад нафтеновых и ароматических

циклов примерно равнозначен. “Новообразованные” асфальтены, выделенные из жидких продуктов термолиза смол, имеют молекулярную массу в 2.5 раза меньшую, чем у исходных асфальтенов нефти. Их полициклонафтеноароматическое ядро построено из 10 колец, причем, вклад ароматических циклов превышает число нафтеновых.

Образование смол и асфальтенов при термолизе углеводородов происходит за счет реакций деструкции и последующей конденсации углеводородных радикалов, о чем свидетельствует уменьшение содержания насыщенных и полиароматических УВ. Этому также способствует наличие гетероатомных соединений в исходной углеводородной среде. “Новообразованные” асфальтены термолизата УВ являются более крупными молекулами по сравнению с исходными, имеющими большую цикличность и количество структурных блоков. “Новообразованные” смолы в отличие от исходных смол имеют меньшую молекулярную массу, меньше атомов углерода в алкильном обрамлении, однако количество колец сопоставимо с таковым для исходных смол.

Сопоставительный анализ данных по углеводородному составу термолизата УВ + См и термолизата УВ показал, что введение смол оказывает влияние на направленность термических превращений углеводородов. При термолизе смеси УВ + См образуются асфальтены, которых не было в исходной смеси, и дополнительное количество асфальтенов. Полученные данные позволяют предположить, что в этом процессе реакции поликонденсации преобладали над реакциями распада смол. По сравнению с термолизатом УВ уменьшилось количество и насыщенных, и ароматических УВ. Вероятно, снижение их содержания могло произойти за счет участия в образовании асфальтенов и дополнительного количества смол.

Характеристики средних молекул “остаточных” смол продуктов термолиза смеси УВ + См имеют высокую степень сходства с таковыми для “новообразованных” смол после термолиза УВ. Молекулы “новообразованных” асфальтенов менее крупные, чем асфальтенов, образовавшихся при термолизе УВ, и исходных.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батыжеев Э.А. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 4. С. 16.
2. Туманян И.Б., Лукашов Е.А. // Технологии нефти и газа. 2008. № 5. С. 7.
3. Туманян Б.П., Игонина А.Ю. // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 52.

4. *Burklé-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B., Brevart O.* // *Organic Geochemistry*. 2004. V. 35. P. 3.
5. *Ancheyta J., Centeno G., Trejo F., Marroquin G.* // *Energy & Fuels*. 2003. V. 17. P. 1233.
6. *Pakdel H., Roy C.* // *Energy & Fuels*. 2003. V. 17. P. 1145.
7. *Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Король И.С., Головкин А.К.* // *Химия и технология топлив и масел*. 2014. № 3. С. 23
8. *Дмитриев Д.Е., Головкин А.К.* // *Нефтехимия*. 2010. Т. 50. № 2. С. 102.
9. *Гордадзе Г.Н., Гируц М.В., Кошелев В.Н., Юсупова Т.Н.* // *Нефтехимия*. 2015. Т. 55. № 1. P. 25. [*Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 1. P. 23.
10. *Гордадзе Г.Н.* Углеводороды в нефтяной геохимии. Теория и практика. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, 2015. 559 с.
11. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. Москва. 1988. 46 с.
12. *Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И.* Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти: смолы и асфальтены. М.: Наука, 1979. 267с.
13. *Zhen-Min Cheng, Yong Ding, Li-Qun Zhao, Pei-Qing Yuan, Wei-Kang Yuan.* // *Energy & Fuels*, 2009. V. 23. P. 3178.
14. *Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiach H., Absi Halabi M.* // *Energy & Fuels*. 2014. V. 28. P. 4321–4332.
15. *Samuel D. Cardozo, Matthias Schulze, Rik R. Tykwinski, Murray R. Gray* // *Energy & Fuels*. 2015. V. 29. P. 1494.
16. *Богомолов А.И., Темяко М.Б., Хотынцева Л.И.* Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. с. 432.
17. *Golovko A.K., Kam'yanov V. F., Ogorodnikov V.D.* // *Russian Geology and Geophysics*. 2012. V. 53 № 12. P. 1374.
18. *Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Golovko Yu.A., Golovko A.K.* // *Russian Geology and Geophysics*. 2010. V. 51. P. 296.
19. *Summins R.E., Powell T.* // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. V. 51. P. 3075.