ПРОБЛЕМЫ НЕФТЕДОБЫЧИ, НЕФТЕХИМИИ, НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТОВ

УДК 665.61: 665.613.2:665.617

И. М. Абдрафикова, А. И. Рамазанова, Г. П. Каюкова, И. И. Вандюкова, С. М. Петров, Г. В. Романов

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ КОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОЙ АШАЛЬЧИНСКОЙ НЕФТИ МЕТОДОМ ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОСКОПИИ

Ключевые слова: нефть, состав, асфальтены, свойства, конверсия, каталитические превращения, кокс.

С применением метода ИК Фурье спектроскопии исследованы продукты гидротермально-каталитической конверсии тяжелой нефти в среде водяного пара в присутствии природного катализатора гематита при температурах 210, 250 и 300°С. Показано влияние температуры и содержания воды в реакционной смеси на выход и состав продуктов опытов. В условиях опытов идет новообразование углеводородов за счет деструкции высокомолекулярных углеводородов, смол и асфальтенов. Увеличение температуры и снижение содержания воды приводит к возрастанию степени ароматичности и окисленности продуктов опытов с образованием фракции нерастворимых асфальтенов и коксообразных продуктов.

Keywords: oil, composition, asphaltenes, properties, conversion, catalytic transformations, coke.

Using the method of FTIR spectroscopy the products of hydrothermally catalytic conversion of a heavy oil in water vapor medium in the presence of natural hematite catalyst at temperatures of 210, 250 and 300°С were investigated The influence of temperature and water content in the reaction mixture on the yield and composition of the products of experiments is shown. Under the experimental conditions a new formation of hydrocarbons due to destruction of high molecular weight hydrocarbons, resins and asphaltenes is observed. Increasing the temperature and decrease in water content leads to a high degree of aromaticity and oxidation of the experiments products and to the forming of insoluble asphaltene fraction and coke-like products.

Введение

Падение добычи нефти с одновременным ее удорожанием и ростом спроса на нефтепродукты приводит к возрастанию роли тяжелого углеводородного сырья. Переработка тяжелого нефтяного сырья в присутствии водяного пара с использованием катализаторов оксидного типа, содержащих металлы переменной валентности, является перспективным направлением, однако возникают проблемы исследования жидких и твердых продуктов конверсии такого сырья, которые отличаются от традиционных фракций нефтепереработки [1-5]. Появляется необходимость выбора информативного метода исследования, позволяющего анализировать строение и состав получаемых продуктов быстро и с большой точностью. Одним из таких методов является метод ИК Фурье спектроскопии, широко применяемый для исследования структурно-группового состава нефти и нефтепродуктов, позволяющий более точно, чем химические методы, определять функциональные группы [6-8].

Целью работы было изучение химических превращений высокомолекулярных компонентов тяжелой нефти в процессе ее термокаталитической конверсии с использованием метода ИК Фурье спектроскопии.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили тяжелая нефть Ашальчинского месторождения из пермских отложений Татарстана и продукты ее конверсии в среде водяного пара в присутствии природного катализатора – гематита. Опыты по конверсии тяжелой нефти проводили в течение 2 часов в закрытом автоклаве емкостью 1 л при температурах 210, 250 и 300°С при количестве воды в реакционной системе, взятой в соотношении 1:1, 1:5, 1:10 на нефть, для указанных температур, соответственно. Катализатором служил порошкообразный гематит, содержащий 41% железа и 58% кремния с примесями некоторых других минералов, диспергированный в сырье. Начальное давление составляло 2 МПа, которое в процессе опыта повышалось до 17 МПа.

Жидкие продукты опытов были подвергнуты атмосферной фракционной разгонке до 250°С. Из остатков выше 250°С по стандартной методике в 40-кратном количестве петролейного эфира осаждены асфальтены. Мальтены методом жидкостно-адсорбционной хроматографии разделены на компоненты: масла, смолы бензольные, смолы спирто-бензольные. При температурах опытов 250 и 300°С наблюдалось образование коксообразных продуктов. Продукты опытов были исследованы методом ИК Фурье спектроскопии на инфракрасном спектрометре Vector 22 (Bruker) в диапазоне 2000-400 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ в лаборатории оптической спектроскопии ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН. Для регистрации ИК-спектров асфальтенов в твердой фазе готовили таблетки прессованием порошка исследуемых продуктов с KBr. Спектры были обработаны с применением пакета программ OPUS.

Для изучения структурно-группового состава исследованных продуктов использовали спектральные коэффициенты, определяемые как отношения величин оптической плотности в максимумах соответствующих полос поглощения: $C_1=D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2=D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности);

$C_3=D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности);
$C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости);
$C_5=D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности) (рис. 1).

В лаборатории дифракционных методов исследования ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН Добрыниным А.Б. сняты микрофотографии твердых продуктов опытов на сканирующем электронном микроскопе Hitachi TM 1000.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что под воздействием гидротермально-каталитических факторов наблюдаются существенные изменения в компонентном составе нефти (табл. 1). Во всех опытах, независимо от температуры и количества вводимой в реакционную систему воды, увеличивается выход углеводородов за счет снижения содержания смол бензольных и спирто-бензольных. При температуре 210°С и при соотношении воды к нефти 1:1 почти в три раза снижается содержание бензольных и спирто-бензольных смол. Содержание асфальтенов снижается не столь резко.

Таблица 1 – Общая характеристика и компонентный состав Ашальчинской нефти и продуктов ее термокаталитических превращений

№ п/п	Объект	Компонентный состав, мас. %				
		УВ	СБ	ССБ	Асфальтены	
					Фр. А	Фр. Б
Нефть Ашальчинского месторождения (исходная)						
1	Остаток выше 250°С	54,57	25,11	14,15	6,17	-
2	Нефть	57,30	23,60	13,30	5,80	-
Продукт опыта 1(Т 210^{0}С, Р = 17 МПа, вода 1:1, катализатор 2%)						
3	Остаток выше 250°С	38,68	30,8	18,26	12,26	-
4	Нефть	77,14	11,48	6,81	4,57	-
Продукт опыта 2 (Т=250°С, Р=17 МПа, вода 1:5, катализатор 2%)						
5	Остаток выше 250°С	35,83	28,37	10,09	3,88	21,83
6	Нефть	78,50	8,23	2,93	1,13	6,33
Продукт опыта 3 (Т=300°С, Р=17 МПа, вода 1:10, катализатор 2%)						
7	Остаток выше 250°С	44,66	42,8	5,58	6,87	0,09
8	Нефть	59,61	12,00	1,56	1,92	0,03

УВ – углеводороды; СБ – смолы бензольные; ССБ – смолы спирто-бензольные; Фр. А – фракция растворимых в толуоле асфальтенов; Фр. Б – фракция нерастворимых в толуоле асфальтенов

С увеличением температуры до 250°С и снижением содержания воды в реакционной системе до соотношения 1:5 на нефть содержание асфальтенов увеличивается с 5,8 до 7,46%. В их составе присутствует 2 фракции: «обычные», растворимые в ароматических растворителях асфальтены (фр. А) и нерастворимые асфальтены (фр. Б). Начинается образование коксообразных продуктов (2,88%), которые осаждаются из жидкой фазы на стенках реактора.

В условиях опыта с наиболее высокой температурой 300°С происходит интенсивное образование кокса (24,88%) при существенном снижении содержания асфальтенов и смол, происходит новообразование легких фракций, но по сравнению с опытами 1 и 2 их выход снижается. Асфальтены продуктов данного опыта также состоят из двух фракций: растворимой и нерастворимой в толуоле.

По данным ИК-спектрального анализа в исходной нефти происходит увеличение содержания ароматических структур и снижение содержания парафиновых структур, о чем свидетельствует возрастание значений показателя ароматичности ($C_1=D_{1600}/D_{720}$) при снижении значений показателя парафинистости ($C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ (табл. 2).

Наиболее заметные изменения наблюдаются при температурах 250 и 300°С, что свидетельствует об отрыве длинных алкильных заместителей в исследуемых продуктах и протекании процессов их деструкции и дегидрирования. Наблюдается рост значений показателей окисленности ($C_2=D_{1710}/D_{1465}$) и осерненности ($C_5=D_{1030}/D_{1465}$) в ряду от исходной нефти к продуктам ее конверсии в опытах 1, 2 и 3, что свидетельствует о том, что при температурах 250, 300°С идут процессы термоокислительного крекинга.

Анализ ИК-спектров отдельных компонентов (масел, смол бензольных, смол спирто-бензольных из остатка выше 250^{0}С, асфальтенов и кокса) исследуемых продуктов выявил как общие особенности в их строении, так и отличия (рис.1-2).

Масла. В ИК-спектрах масел Ашальчинской нефти и продуктов ее конверсии (рис. 1) наблюдаются характерные интенсивные полосы поглощения алифатических структур – 1380 см$^{-1}$ (метильные CH_3-группы) и 1465 см$^{-1}$ (метиленовые CH_2-группы), а также широкая полоса с максимумом при 725 см$^{-1}$, соответствующая длинным метиленовым цепочкам (CH_2>4) [6-9].

ИК-спектр масел из продуктов опыта 1 (210°С) мало отличается от спектра масел исходной нефти, однако, степень их ароматичности (табл. 2, показатель C_1) несколько снижается, при возрастании степени алифатичности (показатель C_4). Увеличение выхода углеводородов в условиях данного опыта (табл. 1) свидетельствует о процессах деструкции длинных парафиновых цепей с образованием низкомолекулярных фрагментов. Более существенные изменения, но уже в сторону роста ароматичности наблюдаются в ИК-спектрах масел из продуктов опытов 2 и 3 (табл. 2), о чем свидетельствует существенное возрастание интенсивности полосы поглощения при 1600 см$^{-1}$, которая в спектре масел исходной нефти практически отсутствовала. На спектрах масел продуктов опытов 2 и 3 интенсивность данной полосы поглощения возрастает, также увеличивается интенсивность полос поглощения в области 900-730 см$^{-1}$, 745 см$^{-1}$, связанной с вибрацией 4 атомов водорода, прилегающих к ароматическому кольцу, а также 785, 812 см$^{-1}$, соответствующих внеплоскостным деформационным колебаниям связи С-Н конденсированных ароматических колец [10-11]. В ИК-спектрах продуктов опыта 3 вышеуказанные пики становятся более узкими и более интенсивными, что по данным работы

Таблица 2 – Результаты ИК-спектрального анализа исходной нефти и ее компонентов и продуктов опытов

Объект исследования	Спектральные показатели*				
	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
Нефть Ашальчинского месторождения (исходная)					
Нефть	0,90	0	0,45	6,53	0,02
Масла	0,44	0,01	0,49	14,29	0,02
СБ	1,47	0,09	0,47	4,43	0,13
ССБ	2,51	0,26	0,49	2,23	0,20
Асфальтены	3,40	0,01	0,57	1,62	0,11
Продукт опыта 1(Т 210^{0}С, Р = 17 МПа, вода 1:1, катализатор 2%)					
Продукт опыта	1,04	0,03	0,50	6,24	0,03
Масла	0,36	0,01	0,46	16,12	0,02
СБ	1,10	0,06	0,48	4,87	0,09
ССБ	2,85	0,37	0,50	2,17	0,19
Асфальтены	6,00	0,04	0,53	1,57	0,14
Продукт опыта 2 (Т 250^{0}С, Р = 17 МПа, вода 1:5, катализатор 2%)					
Продукт опыта	1,25	0,02	0,44	3,52	0,07
Масла	1,36	0	0,48	3,67	0,08
СБ	1,98	0,02	0,47	1,89	0,18
ССБ	25,76	1,10	0,79	1,03	0,23
Асфальтены фр. А	7,99	0,60	0,58	0,75	0,24
Асфальтены фр. Б	3,23	0,00	0,72	0,91	0,25
Коксообразное вещество	3,13	0,08	0,77	1,07	0,23
Продукт опыта 3 (Т 250^{0}С, Р = 17 МПа, вода 1:10, катализатор 2%)					
Продукт опыта	2,64	0,09	0,42	1,39	0,17
Масла	3,06	0,01	0,51	1,69	0,15
СБ	1,56	0,005	0,41	1,56	0,21
ССБ	5,71	1,02	0,41	0,70	0,26
Асфальтены фр. А	3,13	0,56	0,56	0,83	0,28
Асфальтены фр. Б	7,55	0,38	0,99	0,61	0,44
Коксообразное вещество	0,97	0,30	1,37	1,53	0,50

*$C_1=D_{1600}/D_{720}$ (ароматичности); $C_2=D_{1710}/D_{1465}$ (окисленности); $C_3=D_{1380}/D_{1465}$ (разветвленности); $C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$ (парафинистости); $C_5=D_{1030}/D_{1465}$ (осерненности)

[11] может свидетельствовать об образовании полиароматических структур. Кроме того, в спектре масел продуктов опыта 3 появляется узкая полоса средней интенсивности при 1509 см$^{-1}$, которая характерна азотсодержащим соединениям гетероциклического строения [12], что может свидетельствовать о появлении в составе данных масел гетероциклических фрагментов, являющихся продуктами деструкции смол и асфальтенов.

Следует отметить, что в спектрах масел продуктов опытов 2 и 3, полученных при температурах 250 и 300°С, появляются полосы поглощения в области 1200-1100 см$^{-1}$, соответствующие колебаниям кислородсодержащих групп С-О-С, С-ОН (спирты, эфиры), которые становятся более интенсивными при увеличении температуры эксперимента. Это подтверждает протекание процессов окислительного крекинга, на которые также может указывать и широкая полоса поглощения при 1910 см$^{-1}$, которая может быть отнесена к кислородным соединениям, таким как окись углерода [13] или формальдегид [14].

Смолы бензольные. В спектрах бензольных смол исходной нефти и продуктов конверсии (рис. 2), в отличие от масел, более интенсивные полосы поглощения 1600 см$^{-1}$, соответствующие ароматическим структурам (связь С=С в бензольном кольце) и ароматического триплета в области 900-730 см$^{-1}$. Появляются также широкие полосы малой интенсивности с максимумами при 1710 см$^{-1}$ (валентные колебания связи С=О в карбонильных группах кислот) и при 1030 см$^{-1}$ (валентные колебания связи S=O в сульфоксидных группах).

Изменения в структуре бензольных смол продуктов опыта 1 характеризуются, как и для масел, снижением степени их ароматичности при увеличении степени алифатичности, в то время как в смолах бензольных продуктов опытов 2 и 3 наблюдается обратное явление (табл. 2). В спектрах их бензольных смол относительная интенсивность полосы поглощения 1600 см$^{-1}$ возрастает при существенном снижении интенсивности полос поглощения алифатических структур 1377 и 1459 см$^{-1}$. Для спектров этих продуктов также характерно увеличение интенсивности ароматического триплета в области 900-730 см$^{-1}$, что свидетельствует о протекании процессов с образованием конденсированных ароматических структур. В спектре бензольных смол опыта 3, как и на спектре масел данного опыта, появляются полосы в области 1200-1100 см$^{-1}$, соответствующие спиртам и эфирам, что также подтверждает протекание окислительных процессов в данных условиях опыта, которые находят свое отражение в структурно-групповом составе продуктов конверсии тяжелой нефти.

Смолы спирто-бензольные. Спектры смол спирто-бензольных исходной нефти и продуктов опытов, в отличие от спектров бензольных смол, характеризуются большей интенсивностью полос поглощения ароматических (1600 см$^{-1}$) и кислородсодержащих (1710 см$^{-1}$) соединений (рис. 1). По сравнению с исходной нефтью в смолах продукта опыта 1 увеличивается степень ароматичности, окисленности и снижается степень алифатичности. Смолы спирто-бензольные продуктов опытов 2 и 3 претерпевают более сильные изменения, что очевидно из изменений их ИК-спектров (рис. 1). Наблюдается существенное возрастание интенсивностей полос поглощения, характерных для ароматических структур (1600 и 900-730 см$^{-1}$) при снижении интенсивностей полос поглощения алифатических структур (1377 и 1459 см$^{-1}$),

что, наряду с изменениями их спектральных показателей (табл. 2), свидетельствует о росте степени их ароматичности и снижении степени их алифатичности. В спектрах наблюдается существенное возрастание интенсивности полос поглощения кислородсодержащих структур: при 1700 $см^{-1}$ (карбонильных групп), в области 1200-1100 $см^{-1}$ (спиртов и эфиров), 1030 $см^{-1}$ (сульфоксидных групп). Полоса 1286 $см^{-1}$, которая появляется в спектрах спирто-бензольных смол

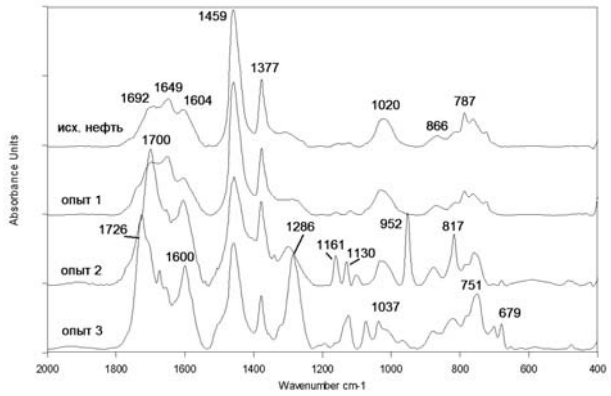

Рис. 1 – ИК-спектры спирто-бензольных смол исходной нефти и продуктов ее конверсии исходной нефти и продуктов ее конверсии опытов 2 и 3, может быть отнесена к валентным колебаниям связи C-O в карбонильных группах [12]

Эти изменения в спектрах также находят свое отражение и в увеличении степени окисленности данных продуктов (табл. 2). Все изменения в структурно-групповом составе смол спирто-бензольных позволяет подтвердить протекание процессов окислительного каталитического крекинга.

Асфальтены и коксообразные продукты. Как было указано выше (табл. 1) асфальтены продуктов опытов, полученных при температурах 250, 300°C, по сравнению с асфальтенами исходной нефти и опыта 1, состоят из двух фракций: растворимой в ароматическом растворителе (фр. А) и нерастворимой (фр. Б), типа карбено-карбоидов, которые отличаются друг от друга по своему структурно-групповому составу.

В спектрах асфальтенов фракции А с увеличением температуры до 300°C возрастает интенсивность ароматического триплета в области 900-730 $см^{-1}$ и увеличивается интенсивность полос поглощения 1710, 1200-1100, 1030, 500-400 $см^{-1}$ (рис. 2), свидетельствующих об увеличении в их структуре содержания кислородных групп.

В спектре асфальтенов фракции Б опыта 3 (рис. 2), в отличие от спектра асфальтенов фракции А данного опыта, наблюдается более высокая интенсивность полосы поглощения 1600 $см^{-1}$, при этом интенсивность ароматического триплета в области 900-730 $см^{-1}$ ощутимо снижается. Это позволяет сделать вывод, что в условиях данных опытов протекают процессы, связанные с ростом числа ароматических структур, а в условиях опыта 3 – происходят более глубокие структурные превращения компонентов в сторону их карбонизации. Спектр асфальтенов фракции Б. опыта 2 (рис. 2) отличается от спектра асфальтенов фракции А более высокой интенсивностью полос поглощения, характерных для ароматических структур (1600 и 900-730 $см^{-1}$). В данных спектрах отсутствуют полосы поглощения карбонильных структур (1710 $см^{-1}$), снижается интенсивность полос поглощения сульфоксидных (1030 $см^{-1}$) и иных кислородсодержащих групп (1200-1100 $см^{-1}$). Наблюдается снижение интенсивности полос поглощения при 1449-1453, 1376 $см^{-1}$, что свидетельствует о деструкции алифатических структур асфальтенов.

Спектры коксообразных продуктов (рис. 2), полученных при температурах 250 и 300°C опытов 2 и 3, аналогично спектрам нерастворимых асфальтенов, не содержат полосы поглощения карбонильных групп и характеризуются меньшей интенсивностью полос поглощения сульфоксидных, спиртовых и эфирных групп. Можно полагать об уплотнении, конденсации ароматических групп с образованием карбонизированных структур. О процессах деалкилирования свидетельствует также значительное снижение интенсивности полос поглощения, характерных для алифатических

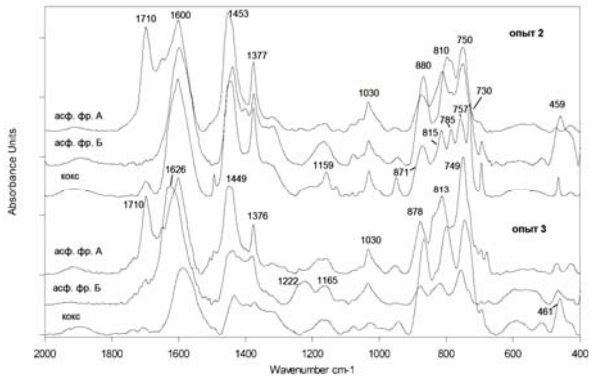

Рис. 2 – ИК-спектры асфальтенов (фр. А и Б) и коксообразных продуктов, полученных в опытах 2 и 3 по конверсии тяжелой нефти

структур на спектрах коксообразных продуктов данного опыта.

Анализ ИК-спектров показал, что высокая степень ароматичности иследованных нерастворимых асфальтенов и коксообразных продуктов, так же как и спирто-бензольных смол опыта 3, не согласуется со значениями их спектральных показателей ароматичности ($C_1=D_{1600}/D_{720}$) и алифатичности ($C_4=(D_{720}+D_{1380})/D_{1600}$) (табл. 2). Это может быть связано с существенным возрастанием интенсивности полос поглощения ароматического триплета в области 900-730 $см^{-1}$ в спектрах нерастворимых асфальтенов и коксообразных продуктов, как и в случае бензольных и спирто-бензольных смол опыта 3, вследствие чего происходит перекрывание полосы поглощения 720 $см^{-1}$, интенсивность которой используется при вычислении вышеуказанных спектральных показателей, что приводит к низким значениям показателя ароматичности при высоких значениях показателя парафинистости. Для анализа содержания длинных алкильных цепей в исследуемых образцах по данным работы [16]

может быть использована полоса 685 $см^{-1}$, интенсивность которой на спектрах исследованных продуктов опытов незначительна. Следовательно, в нерастворимых асфальтенах отсутствуют длинные алкильные цепи, вследствие чего они не растворимы в органических растворителях.

Известно, что кокс является сложной дисперсной системой, в которой дисперсной фазой выступают кристаллические образования разных размеров, а дисперсионной средой – газообразная или жидкая фаза, заполняющая поры, из которых формируются адсорбционно-сольватные слои [9]. Жидкую фазу с кокса опыта 3 экстрагировали смесью органических растворителей (бензол–хлороформ–изопропиловый спирт, взятые в соотношении 1:1:1). Анализ показал, что в ее составе, по сравнению с жидкими продуктами данного опыта, более низкое содержание масел и высокое содержание смол и асфальтенов, как растворимых, так и нерастворимых (рис. 3). Последнее подтверждает тот факт, что коксообразование идет через стадию образования нерастворимых асфальтенов, с последующей адсорбцией их из реакционной системы на поверхности кокса, который осаждается на поверхности стенок реактора.

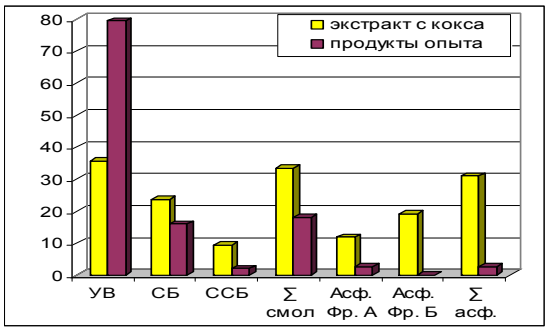

Рис. 3 – Диаграмма распределения компонентов в экстракте с кокса опыта 3 и продуктах данного опыта

Морфология поверхности исходного коксообразного продукта представлена в виде упорядоченной пористой структуры (рис. 4) с размером пор порядка 2-5 мкм. Удаление жидкой фазы приводит к преобразованию первоначальной структуры поверхности кокса, вероятно, вследствие разрушения его надмолекулярной структуры, в результате чего поверхность кокса приобретает аморфный характер.

Наличие белых включений на микрофотографиях коксообразного продукта до и после экстракции жидкой фазы может быть обусловлено присутствием в данных образцах неорганических соединений, таких как соли и оксиды металлов, а также катализатора гематита.

Методом ИК в диапазоне длин волн 4000-400 $см^{-1}$ был также исследован катализатор до и после опыта 1, в продуктах которого изменения были менее заметны (рис. 5). Для сравнения на данном рисунке представлен спектр кокса опыта 2. В спектре катализатора после опыта 1, как и на спектре кокса, наблюдаются полосы, характерные для органических соединений, в частности, полоса 1600 $см^{-1}$ ароматических структур, свидетельствующие о протекании процессов на его поверхности и частичной адсорбции продуктов опыта. Присутствие в спектрах катализатора широкой интенсивной полосы при 3425 $см^{-1}$, которая отсутствовала на спектре исходного катализатора, соответствующей гидроксильным группам подтверждает образование комплексов железа таких, как магнетит (III) – Fe_3O_4, гидроксид (II) – $Fe(OH)_2$ или гидроксид (III) – $Fe(OH)_3$. Образование магнетита возможно в процессе гидротермально-каталитических преобразований нефти, в результате взаимодействия оксида железа с водяным паром [3, 17].

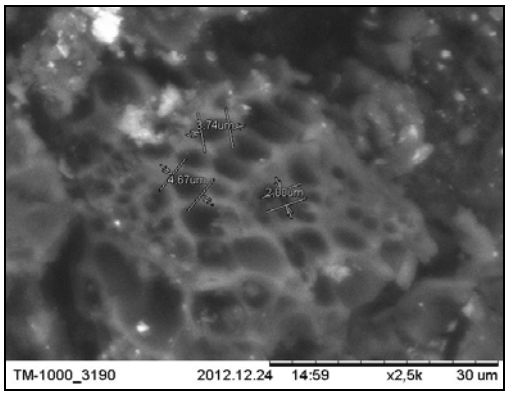

Рис. 4 – Морфология поверхности коксообразного продукта опыта 3 методом сканирующей электронной микроскопии

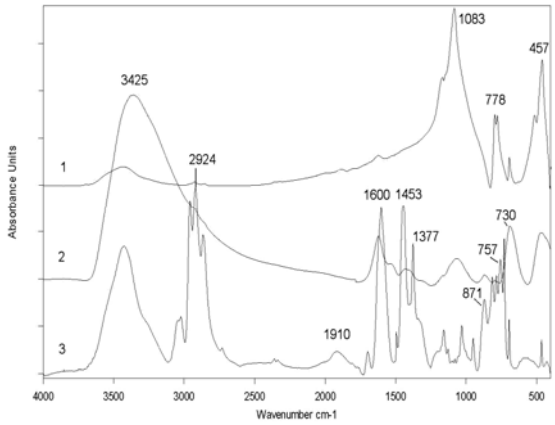

Рис. 5 – ИК-спектры катализатора гематита: 1) – исходный гематит, 2) – после опыта 1 и 3) кокса из продуктов опыта 2

Таким образом, проведенные исследования продуктов конверсии тяжелой нефти методом ИК Фурье спектроскопии позволили установить их состав и структуру и сделать следующие выводы:

- При температуре 210°С и соотношении в реакционной системе воды к нефти 1:1 идут химические превращения исходного сырья с образованием легких углеводородов. Происходит деструкция бензольных и спирто-бензольных смол по наиболее слабым связям. Можно предположить, что в данных условиях опыта катализатор гематит и вода выступают в роли доноров водорода, препятствующих образованию ненасыщенных и окисленных структур.
- При температурах 250 и 300°С с меньшим содержанием воды (соотношение 1:5 и 1:10 на нефть, соответственно) начинают протекать более сущест-

венные химические превращения, сопровождаемые образованием продуктов полимеризации и конденсации в виде нерастворимых асфальтенов и кокса, характеризуемых высокой степенью ароматичности. При этом, при температуре эксперимента 250°С, увеличивается выход углеводородов, за счет деструкции длинных алкильных заместителей смол и асфальтенов с образованием ароматических соединений. При низком содержании в реакционной системе воды, являвшейся донором водорода, эти процессы также сопровождаются окислительными процессами и усиленной конденсацией, что приводит к значительному выходу высокоароматичных окисленных продуктов.

Метод ИК Фурье спектроскопии позволяет с большой точностью фиксировать изменения состава продуктов и может служить контролем процессов переработки тяжелого углеводородного сырья.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-05-97027 «Поволжье» / 2012.

Литература

1. А.К. Курочкин, С.П. Топтыгин, Сфера. Нефтегаз, **11**, 1, 92-105 (2010).
2. Р.Р. Везиров, И.Р. Явгильдин, И.О. Туктарова, Э.Г. Теляшев, И.Р. Хайрудинов, У.Б. Имашев, *ХТТМ*, 6, 23-25 (1995).
3. В.И. Шарыпов, Н.Г. Береговцова, С.В. Барышников, Б.Н. Кузнецов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 3, 287-291 (1997)
4. Р.Р. Везиров, С.П. Ларионов, С.А. Обухова, Э.Г. Теляшев, У.Б. Имашев, *Окислительная каталитическая конверсия тяжелого нефтяного сырья*. Реактив, Уфа, 1999. 132 с.
5. N.N. Nassar, A. Hassan, P. Pereira-Almao. *Colloids and surfaces A: Physicochem.Eng.Aspects*, **384**, 145-149. (2011).
6. Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев, *Вестник Башкирск. ун-та*, **13**, 4, 869-875 (2008).
7. О.В. Ковалева, *Нефтехимия*, **44**, 6, 459-465 (2004).
8. И.М. Абдрафикова, Г.П. Каюкова, И.И. Вандюкова, *Вестник КТУ*, 9, С. 179-183 (2011).
9. В.П. Твердохлебов, С.А. Храменко, Ф.А. Бурюкин, И.В. Павлов, С.Е. Прошкин, *Журнал СФУ. Серия: Химия*, **3**, 4, 369-386 (2010).
10. З.И. Сюняев *Производство, облагораживание и применение нефтяного кокса*. Химия, Москва, 1973. 295 с.
11. S.I. Andersen, *Petrol. Sci.Tech*, **172**, 15, 185-198 (1997).
12. Б.Н. Тарасевич *ИК спектры основных классов органических соединений*, Изд-во МГУ, Москва, 2012. 55 с.
13. Л.М. Роев, С.В., Батычко, М.Т. Руссов *Теорет. и эксперим. химия*, **7**, 2, 232 – 237 (1971).
14. Л.В. Серебренников, А.В. Головкин, *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*, **46**, 6, 370-377, (2005).
15. Т.А. Бульбак, Т.Н. Мороз, Н.К. Никандрова *IV Междунар. Минералогический семинар Теория, история, философия и практика минералогии (*Сыктывкар, 17-20 мая, 2006). Материалы. Геопринт, Сыктывкар, 2006, 231-232.
16. R. Perez-Hernandez, D. Mendoza-Anaya, G. Mondragon-Galicia, M.E. Espinosa, V. Rodrıguez-Lugo, M. Lozada, J. Arenas-Alatorre, *Fuel*, **82**, 977–982 (2003).
17. А. А. Ламберов, Е. В. Дементьева, О. В. Кузьмина, Б. Р. Хазеев, *Вестник КТУ*, **16**, 1, 37-41 (2013).

© И. М. Абдрафикова – асп. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ,Nofretary@mail.ru; **А. И. Рамазанова –** магистр КНИТУ; **Г. П. Каюкова** – д-р хим. наук, вед. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Kayukova@iopc.ru; **И. И. Вандюкова** – канд. хим.наук, ст. науч. сотр. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН; **С. М. Петров** – доц. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, Psergeim@rambler.ru; **Г. В. Романов** – зав. лаб. ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.