

ВЛИЯНИЕ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

Изучено влияние смолисто-асфальтеновых веществ на термический крекинг углеводородов природных битумов Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений. Анализ материального баланса процесса, вещественного и группового состава жидких продуктов и компонентного состава газообразных продуктов показал, что смолы и асфальтены по-разному влияют на состав образующихся при термолитизе углеводородов: в присутствии смол в исходной смеси образуются преимущественно полиароматические углеводороды, присутствие асфальтенов приводит к увеличению всех групп углеводородов. Исследование является фундаментальным и представляет значительный интерес для нефтепереработки и нефтехимии.

Ключевые слова: термолитиз; природный битум; углеводороды; мальтены; асфальтены; состав.

Введение. Снижение объемов добычи и прироста запасов маловязких, так называемых «лёгких» нефтей во многих нефтедобывающих странах и в России вызывает необходимость вовлечения в хозяйственный оборот тяжелых и сверхтяжелых нефтей, природных битумов [1. С. 47]. Термин «тяжелая нефть», как правило, применяют для сырой нефти, которая не течет или трудно течет при исходных пластовых условиях за счет более высокой вязкости и плотности. Природным битумом в западных странах называют нефти с вязкостью, превышающей 10 000 мПа·с в пластовых условиях [2. С. 307].

По разным оценкам, запасы высоковязких тяжелых нефтей и природных битумов составляют от 790 млрд т до 1 трлн т, что в 5–6 раз больше остаточных извлекаемых запасов нефтей малой и средней вязкости, составляющих примерно 162 млрд т [3. С. 7]. Удельный вес тяжелого нефтяного сырья в мировой добыче будет непрерывно возрастать, поэтому остро встает проблема увеличения глубины его переработки. Вследствие чего перед мировым сообществом стоит актуальная проблема энергообеспечения, связанная с созданием новых, а также усовершенствованием имеющихся технологий добычи и переработки тяжелых нефтей и природных битумов с получением легких углеводородов.

Проблемы в переработке тяжелого нефтяного сырья связаны с высоким содержанием смол и асфальтенов, поскольку в них концентрируется большая часть гетероатомов (S, N, O). Имея высокую молекулярную массу, эти соединения при переработке склонны к конденсации и образованию кокса.

Для решения данной проблемы предлагаются различные подходы с использованием термических [4–16] и каталитических процессов, а также нетрадиционных методов обработки [17–21].

Используя каталитические технологии, достичь высокой глубины переработки тяжелого сырья сложно, поскольку наличие гетероатомов, содержащихся в смолах и асфальтенах, является причиной дезактивации катализаторов [22. С. 23]. Кроме того, каталитические процессы не способны обеспечить переработку тяжелого нефтяного сырья без его предварительной подготовки.

Термические процессы, по сравнению с каталитическими, менее требовательны к качеству сырья. Их возможности позволяют обеспечить максимальное

углубление переработки тяжелого нефтяного сырья, но также могут привести к образованию больших количеств твердого коксоподобного остатка, являющегося побочным продуктом крекинга.

Для усовершенствования существующих и создания новых технологий переработки тяжелого углеводородного сырья необходимо знание состава, структуры и свойств высокомолекулярных соединений, понимание механизма их образования, а главное, влияния смол и асфальтенов на нефтяные системы в различных процессах. В связи с этим **целью работы** являлась оценка влияния смолисто-асфальтеновых веществ на термический крекинг такого тяжелого углеводородного сырья, как природные битумы.

Объекты и методы исследования. Объектами исследования явились природные битумы Ашальчинского и Мордово-Кармальского месторождений, расположенных на территории Республики Татарстан. Согласно физико-химическим характеристикам, изученные образцы имеют высокую плотность (978 и 959 кг/м³) и вязкость (4,5 и 3,0 Па·с), что характеризует их как сверхтяжелые (битуминозные) нефтяные объекты согласно ГОСТ Р 51858-2002, их относят к высокосернистым (S = 4,6 и 3,8 % мас.) [23. С. 38], высокосмолистым (26,2 и 24,5 % мас.) тяжелым нафтидами с содержанием асфальтенов 6,2 и 5,2 % мас. соответственно.

Вследствие высокого содержания гетероэлементов в исследуемых битумах (S = 4,6%, N = 1,05%, O = 1,87% для ашальчинского; S = 3,8%, N = 1,15%, O = 2,04% для мордово-кармальского битума) отношение Н/С составляет всего 1,5 для ашальчинского и 1,7 – для мордово-кармальского битума [Там же]. Для мальтенов ашальчинского битума отношение Н/С составляет 1,5, а для мордово-кармальского – 1,6. В битумах доля легких фракций (до 200°C) не превышает 4,6 и 6,7 % мас. для ашальчинского и мордово-кармальского битумов, соответственно.

Из битумов были выделены мальтены и масла (углеводороды) стандартным методом [24]. Содержание асфальтенов определяли «холодным» методом Гольде, разбавляя навеску битума 40-кратным количеством n-гексана. Затем деасфальтенизированный образец – мальтены – наносили на активированный силикагель АСК, помещали смесь в экстрактор Сокслета и последовательно вымывали углеводородные

компоненты (масла) *n*-гексаном и смолы – этанол-бензольной смесью в соотношении 1:1.

Термолизу подвергали исходные битумы, выделенные из них углеводороды и мальтены (смесь углеводородов и смол).

Термолиз проводили в реакторах-автоклавах объемом 12 см³ в течение 2 ч при температуре 450°C.

Согласно ранее проведенным экспериментам, данные условия обеспечивают максимальный выход жидких продуктов при приемлемом образовании газовых и твердых продуктов. После проведения термической обработки образцов выход газообразных продуктов определяли по потере массы реактора с образцом после удаления из реактора газовых продуктов. После отбора жидких продуктов крекинга реактор промывали хлороформом и взвешивали. Полученная разница между массой реактора до эксперимента и после определялась как коксовый твердый остаток. Состав продуктов крекинга и вещественный состав жидких продуктов определяли согласно стандартной методике [24].

Газообразные углеводороды, образующиеся при термолизе образцов, проанализированы газохроматографическим методом на хроматографе «Хроматрон» с детектором по теплопроводности.

Групповой углеводородный состав масел исходных битумов и термолізатов определяли методом тонкослойной хроматографии на пластинках Silufol с люминофором UV254 нм. На пластинку в виде сплошной линии наносили образец (~20 мг), растворенный в *n*-гексане, и модельную смесь углеводородов, состоящую из *n*-гексилбензола, 1,6-диметил-нафталина, фенантрена, хризена (20:5:3:1 по весу). Разделение углеводородов на группы соединений проводили в камере с восходящим потоком паров растворителей (смесь гексана и хлороформа в соотношении 95:5). Отнесение зон соответствующих групп углеводородов осуществляли в ультрафиолетовом свете, сравнивая *R_f* хроматографической зоны и индивидуальных соединений из модельной смеси.

Результаты исследования и их обсуждение. Материальный баланс крекинга битумов приведен в табл. 1.

В процессе термического крекинга ашальчинского битума и масел (углеводородного концентрата), выделенных из него, образуются жидкие, газообразные и твердые компоненты (табл. 1). Наличие смол в реакционной среде (мальтенов) при термолизе приводит к образованию только жидких и газообразных продуктов.

Образование газообразных продуктов при термолизе масел и мальтенов может указывать на преобладание реакций деструкции углеводородов. Добавление в реакционную для термолиза смесь асфальтенов приводит к образованию твердых продуктов, являющихся продуктами реакций поликонденсации.

При термолизе мордово-кармальского битума и компонентов, выделенных из него (масел и мальтенов), образуются газообразные, жидкие и твердые продукты.

Выход газообразных продуктов крекинга масел мордово-кармальского битума составляет 3%, что сопоставимо с выходом газообразных продуктов крекинга масел ашальчинского битума (2,5 % мас.).

При термолизе мордово-кармальского битума и мальтенов, выделенных из него, образующееся количество газообразных продуктов в 5 и 3 раза соответственно выше, чем в термолізате ашальчинского битума и выделенных из него мальтенов.

В процессе термолиза масел, мальтенов и исходного мордово-кармальского битума образуется твердый коксоподобный остаток, причем при термолизе битума его образуется намного больше (6,2%), чем при термолизе мальтенов (0,5%) и масел (0,1 % мас.).

Более высокий выход газообразных продуктов и кокса в случае термолиза мордово-кармальского битума, по сравнению с термолизом ашальчинского битума, может быть обусловлен более глубокой деструкцией асфальтенов и смол (количество смол и асфальтенов в процессе термолиза уменьшается более чем в два раза) и в меньшей степени деструкцией масляных компонентов. Различное влияние смол и асфальтенов на крекинг битумов обусловлено, по видимому, их разной структурной организацией.

Вещественный и групповой углеводородный состав жидких продуктов крекинга приведен в табл. 2.

При термолизе масел ашальчинского битума, т.е. когда в реакционной смеси отсутствуют смолисто-асфальтеновые вещества, происходит образование как смол, так и асфальтенов (табл. 2). В углеводородном составе происходят следующие изменения: увеличивается содержание насыщенных углеводородов, содержание всех групп аренов снижается. Увеличение содержания насыщенных углеводородов в термолізате масел, а также образование легколетучих компонентов C₁–C₅ в составе газообразных продуктов (табл. 3) объясняется протеканием реакций деструкции насыщенных и ароматических углеводородов исходных масел. Уменьшение содержания ароматических углеводородов, а также образование смол, асфальтенов и незначительного количества коксоподобного остатка в процессе термолиза масел свидетельствует о протекании реакций поликонденсации.

В случае термолиза мальтенов (смеси углеводородов и смол) ашальчинского битума образуются асфальтены (табл. 2) – содержание смол в продукте снижается на 20,1 % мас. В составе углеводородов наблюдается повышение содержания насыщенных (как в случае термолиза масел) и триароматических углеводородов. Изменения, происходящие при термолизе мальтенов (табл. 2), согласуются с данными, приведенными в работе [25. С. 55]. Авторами установлено, что при нагревании смолы деструктируют с образованием ароматических и низкокипящих (насыщенных и ненасыщенных) углеводородов. Данные табл. 3 также подтверждают эти выводы. Кроме того, образование дополнительного количества только триароматических углеводородов в присутствии в исходной смеси смол свидетельствует об их избирательном влиянии на состав ароматических углеводородов в процессе термолиза.

Таблица 1

Материальный баланс процесса термоллиза битумов, выделенных из них масел и мальтенов

Образцы	Содержание в продуктах крекинга, % мас.		
	газообразных	жидких	твердых
Ашальчинский битум			
Исходный	2,6	94,0	3,4
Масла	2,5	97,4	0,1
Мальтены	4,0	96,0	0,0
Мордово-кармальский битум			
Исходный	14,2	79,6	6,2
Масла	3,0	96,9	0,1
Мальтены	11,8	87,7	0,5

Таблица 2

Состав жидких продуктов термоллиза битумов и выделенных из них мальтенов и масел

Компоненты	Содержание исходных и в продуктах крекинга, % мас.					
	Масла	Термолизат масел	Мальтены	Термолизат мальтенов	Битум	Термолизат битума
Ашальчинский битум						
Асфальтены	–	0,7	–	4,3	6,2	7,1
Смолы	–	9,5	27,9	7,8	26,2	18,0
Углеводороды	100,0	87,2	72,1	83,9	67,6	68,9
<i>В том числе:</i>						
насыщенные	23,6	33,2	17,0	44,1	16,0	29,3
моноароматические	22,7	14,2	16,4	14,2	15,3	22,6
биароматические	11,1	8,1	8,0	3,1	7,5	9,0
триароматические	11,6	6,5	8,4	11,0	7,8	9,4
Мордово-кармальский битум						
Асфальтены	–	1,2	–	2,6	5,2	2,6
Смолы	–	18,2	25,8	10,7	24,5	11,6
Углеводороды	100,0	77,5	74,2	74,4	70,3	65,4
<i>В том числе:</i>						
насыщенные	38,4	28,6	28,5	39,6	27,0	31,2
моноароматические	23,2	9,7	17,2	12,6	16,3	18,3
биароматические	8,4	8,3	6,2	10,7	5,9	9,9
триароматические	9,3	7,8	6,9	10,1	6,5	11,4

При термоллизе ашальчинского битума наряду с увеличением содержания насыщенных и триароматических углеводородов увеличивается количество моно- и биароматических соединений. Увеличение содержания ароматических углеводородов и образование твердых продуктов объясняется деструкцией асфальтенов, в результате которой могут образовываться ароматические углеводороды и кокс [25. С. 55]. Увеличение содержания асфальтенов в термолизате битума связано с деструкцией смол, при которой могут образовываться свободные радикалы ароматических и ненасыщенных углеводородов, которые, вступая в реакции конденсации, образуют асфальтены и затем твердый остаток. Это подтверждается данными табл. 1, где количество твердого остатка термолизата битума максимально и составляет 3,4 % мас.

При термоллизе масел, выделенных из мордово-кармальского битума, так же как при термоллизе масел ашальчинского битума, происходит образование смол и асфальтенов (табл. 2). В продуктах термоллиза не наблюдается увеличение содержания насыщенных углеводородов, как при термоллизе масел ашальчинского битума, несмотря на схожесть материальных балансов процессов термоллиза. Наблюдаемое снижение количества насыщенных соединений при образовании газообразных продуктов в количестве, сопоставимом с их содержанием в термолизате масел ашальчинского битума, связано, скорее всего, с преобладанием в составе углеводородов циклических алканов над алифатиче-

скими и меньшей длиной алкильных заместителей в структурах ароматических соединений.

Образованию легколетучих насыщенных и ненасыщенных углеводородов в составе газообразных продуктов термоллиза (табл. 3) способствовали реакции деструкции как насыщенных, так и ароматических соединений.

Присутствие смол в исходной смеси приводит при термоллизе к значительному выходу газообразных продуктов (11,8 % мас.), среди которых в больших количествах содержатся углеводороды C₁-C₃ (табл. 3). Резкое увеличение выхода газообразных продуктов термоллиза мальтенов, по сравнению с выходом газообразных продуктов термолизата масел, может быть обусловлено составом исходных смол, в структуре которых содержалось значительное количество парафиновых фрагментов. Добавление смол приводит к образованию асфальтенов и увеличению содержания насыщенных, би- и триароматических углеводородов. Увеличение содержания насыщенных и триароматических углеводородов в процессе термоллиза мальтенов характерно и для ашальчинского битума (табл. 2).

При термоллизе мордово-кармальского битума, т.е. при наличии смол и асфальтенов в исходной смеси, наблюдается высокий выход газообразных (14,2 %) и твердых (6,2 % мас.) продуктов (табл. 1), а также увеличение содержания как насыщенных углеводородов, так и всех групп ароматических соединений, что согласуется с данными термоллиза ашальчинского битума (табл. 2).

Образование асфальтенов и коксоподобного остатка в процессе термолитизации смеси масел и смол (мальтенов) указывает на протекание реакций поликонденсации, которые имеют место и при термолитизации битума.

Заключение. На примере двух природных битумов были показаны изменения углеводородного состава при термическом воздействии в присутствии смолисто-асфальтеновых веществ и без них. При термолитизации только масел (углеводородного концентрата) наблюдается образование смол и асфальтенов, а также твердого коксового остатка, что закономерно уменьшает содержание углеводородов в продуктах. Дополнительное образование насыщенных углеводородов после термолитизации ашальчинского битума, вероятно, обусловлено различием в строении исходных молекул насыщенных и ароматических углеводородов.

Наличие смол в исходной смеси способствует образованию асфальтенов. Коксовый остаток образуется только при термолитизации мальтенов мордово-кармальского битума. Среди углеводородов возрастает доля насыщенных и конденсированных ароматических соединений.

Наличие в исходной смеси углеводородов, смол и асфальтенов при термолитизации приводит к увеличению выхода всех групп углеводородов. Содержание асфальтенов возрастает в процессе термолитизации ашальчинского битума, а при термолитизации мордово-кармальского битума – уменьшается. Увеличение асфальтенов при термолитизации ашальчинского битума является следствием их образования из смол и частично углеводородов, высокой термической устойчивостью исходных асфальтенов (табл. 2). При термолитизации мордово-кармальского битума асфальтены также образуются из смол и углеводородов, однако исходные асфальтены характеризуются низкой термической устойчивостью и легко разрушаются, поэтому их количество в продукте снижается.

Таким образом, установлено, что смолы и асфальтены по-разному влияют на состав углеводородов при термическом воздействии: смолы способствуют образованию конденсированных ароматических углеводородов, наличие асфальтенов приводит к увеличению всех групп углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромышленное дело. 2004. №5. С. 47–50.
2. Caineng Zou. Chapter 9 – Heavy oil and bitumen // Unconventional Petroleum Geology. 2013. P. 307–335.
3. Щепалов А.А. Тяжелые нефти, газовые гидраты и другие перспективные источники углеводородного сырья : учеб.-метод. пособие. Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т, 2012. 93 с.
4. Везилов Р.Р., Обухова С.А., Теляшев Э.Г. Новая жизнь термических процессов // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 5–9.
5. Шлёнский О.Ф. Углубление крекинга тяжелого нефтяного сырья. Сброс повышенного давления // Химия и технология топлив и масел. 2006. № 2. С. 20–25.
6. Туманян И.Б., Лукашов Е.А. Комбинированный процесс термолитизации-коксования для переработки нефтяных остатков // Технологии нефти и газа. 2008. № 5. С. 7–9.
7. Туманян И.Б., Ионина А.Ю. Современные аспекты термолитизации нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2005. № 2. С. 52–53.
8. Пат. 7033486 США. МПК C10G9/32; C10G53/06; C10G55/04; C10G9/00; C10G53/00; C10G55/00. Residuum conversion process / Gorbaty Martin L., Siskin Michael, Jacobson Mitchell. Заявитель Gorbaty Martin L; Siskin Michael; Jacobson Mitchell; EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY. № 2003221992. Заявлено 19.06.2007; Опубл. 12.04.2003. 5 с.
9. Везилов Р.Р., Обухова С.А., Везилова Н.Р., Султанов Т.Х. Повышение эффективности процесса замедленного коксования путём сочетания с процессом висбрекинга // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 2. С. 5–6.
10. Везилов Р.Р., Обухова С.А., Везилова Н.Р., Теляшев Э.Г. Перевод установки замедленного коксования на режим мягкого термического крекинга (висбрекинга) // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 3. С. 38–40.
11. Фаткуллин М.Р., Запылкина В.В., Морозов А.Н., Жирнов Б.С., Хайрудинов И.Р. Исследование механизма термолитизации гудрона западносибирской нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 5. С. 29–34.
12. Везилов Р.Р. Висбрекинг – технологии, проверенные практикой и временем // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 6. С. 3–8.
13. Phillip E. Savage, Michael T. Klein. Asphaltene reaction pathways. 1. Thermolysis // Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Dev. 1985. № 24. P. 1169–1174.
14. George Michael, Mohammad Al-Siri, Zahida Hameed Khan, Fatima A. Ali. Differences in average chemical structures of asphaltene fractions separated from feed and product oils of a mild thermal processing reaction // Energy & Fuels. 2005. № 19. P. 1598–1605.
15. Murray Gray. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis and coking behavior // Energy & Fuels. 2003. № 17. P. 1566–1569.
16. Douda J., Alvarez R., Navarrete J. Bolanos. Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application // Energy & Fuels. 2008. № 22. P. 2619–2628.
17. Свириденко Н.Н., Кривоцов Е.Б., Головкин А.К. Состав продуктов крекинга высокосернистого природного битума в присутствии микросфер зол ТЭЦ. Материалы конференции. Новосибирск : ИНГТ СО РАН, 2014. 350 с.
18. Савельев В.В., Певнева Г.С., Сурков В.Г., Головкин А.К. Влияние на нефтенасыщенный песчанник механообработки и воды в сверхкритических условиях // Химия твердого топлива. 2011. № 2. С. 72–77.
19. Савельев В.В., Головкин А.К. Термодеструкция асфальтитов в сверхкритических флюидах // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2010. Т. 5, № 3. С. 60–66.
20. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Свирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. Томск : Раско, 1997. 271 с.
21. Днепровский К.С. Механохимические превращения углеводородов нефти : дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2003. 103 с.
22. Углеводородный состав продуктов термолитизации природных битумов / Г.С. Певнева и др. // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 3. С. 23–25.
23. Кривоцов Е.Б., Свириденко Н.Н., Головкин А.К. Иницированный крекинг природного битума для увеличения выхода дистиллятных фракций // Известия Томского Политехнического университета. 2013. Т. 323, № 3. С. 37–41.
24. СТО 1246-2011. Массовая доля смолисто-асфальтовых веществ. Методика измерений в нефтях, нефтяных фракциях, природном битуме, угле, органическом веществе пород, продуктах термолитизации керогена и угля гравиметрическим методом.
25. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. М. : КолосС, 2007. 334 с.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 12 марта 2015 г.

INFLUENCE OF RESIN-ASPHALTENE SUBSTANCES ON THE THERMAL CONVERSION OF NATURAL BITUMEN HYDROCARBONS

Tomsk State University Journal, 2015, 393, 244-249. DOI 10.17223/15617793/393/39

Don Aleksandra R. Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: aleksa_don@mail.ru

Voronetskaya Natalya G. Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: voronetskaya@ipc.tsc.ru

Grinko Andrey A. Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: grincoandrei@gmail.com

Golovko Anatoly K. Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russian Federation). E-mail: golovko@ipc.tsc.ru

Keywords: thermolysis; natural bitumen; hydrocarbons; maltenes; asphaltenes; composition.

The aim of the study was to evaluate the effect of resin-asphaltene substances on the thermal cracking of heavy hydrocarbon feedstocks such as natural bitumen. The object of study was natural bitumen from Ashalchinskoye and Mordovo-Karmalskoye oil fields located on the territory of the Republic of Tatarstan. Initial bitumen, hydrocarbons and maltenes (a mixture of hydrocarbons and resins) extracted from the bitumen were exposed to thermolysis. Thermolysis was carried out in autoclave reactors of 12 cm³ for 2 hours at 450°C. The compositions of the cracking products and their liquid part were determined according to the standard procedure of organization standard 1246-2011. Gaseous hydrocarbons, generated during the thermolysis of the samples, were analyzed by gas chromatography on a chromatograph "Chromatron" with a thermal conductivity detector. Group hydrocarbon composition of the initial samples and products of their thermolysis was determined by thin layer chromatography on the plates Silufol with phosphor UV254 nm. Thermolysis of the hydrocarbon concentrate results in the formation of resins and asphaltenes, as well as of solid carbon residue. It expectedly reduces the hydrocarbon content in the thermolysis products. The presence in the initial mixture of hydrocarbons and resins promotes the formation of asphaltenes. Solid carbon residue is produced only in the thermolysis of maltenes extracted from the Mordovo-Karmalskiy bitumen. Proportion of saturated hydrocarbons and condensed aromatic compounds is increased among hydrocarbons. Thermolysis of the mixture of hydrocarbons, resins and asphaltenes leads to an increased yield of all hydrocarbon groups. Asphaltene content increases during the thermolysis of Ashalchinskoye bitumen and decreases during the thermolysis of Mordovo-Karmalskoye bitumen. Thus, it was found that resins and asphaltenes differently affect the composition of hydrocarbons in the thermal action: resins promote the formation of condensed aromatic hydrocarbons, asphaltenes presence leads to an increase of all hydrocarbon groups.

REFERENCES

1. Dorokhin V.P., Paliy A.O. Sostoyanie i perspektivy dobychi tyazhelykh i bituminoznykh neftey v mire [Status and prospects of mining of heavy and tar oil in the world]. *Neftepromyslovoe delo*, 2004, no. 5, pp. 47–50.
2. Zou C. *Unconventional Petroleum Geology*. 2013, pp. 307–335.
3. Shchepalov A.A. *Tyazhelye nefiti, gazovye gidraty i drugie perspektivnye istochniki uglevodorodnogo syr'ya* [Heavy oil, gas hydrates and other promising sources of hydrocarbons]. Nizhniy Novgorod: N. Novgorod State University Publ., 2012. 93 p.
4. Vezirov R.R., Obukhova S.A., Telyashev E.G. New life for thermal processes. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2006, vol. 42, is. 2, pp. 79–85. DOI: 10.1007/s10553-006-0033-z
5. Shlenskiy O.F. More exhaustive cracking of heavy petroleum feedstock. High pressure release. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2006, no. 2, pp. 20–25. DOI: 10.1007/s10553-006-0037-8
6. Tumanyan I.B., Lukashov E.A. Kombinirovanny protsess termoliz-koksovaniya dlya pererabotki neftyanykh ostatkov [Combined thermolysis coking process for processing oil residues]. *Tekhnologii nefiti i gaza – Oil and Gas Technologies*, 2008, no. 5, pp. 7–9.
7. Tumanyan B.P., Igonina A.Yu. Current Aspects of Thermolysis of Petroleum Feedstock. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2005, no. 2, pp. 52–53. DOI: 10.1007/s10553-005-0039-y
8. Patents 7033486 USA. MPK S10G9/32; C10G53/06; C10G55/04; C10G9/00; C10G53/00; C10G55/00. Gorbaty M.L., Siskin M., Jacobson M. Residuum conversion process; EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY, no. 2003221992. Registered on 19.06.2007; Published on 12.04.2003. 5 p.
9. Vezirov R.R., Obukhova S.A., Vezirova N.R., Sultanov T.Kh. Improving the effectiveness of delayed coking by its combination with viscosity breaking. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2009, vol. 45, is. 2, pp. 45–47. DOI: 10.1007/s10553-009-0113-y
10. Vezirov R.R., Obukhova S.A., Vezirova N.R., Telyashev E.G. Conversion of a delayed coking unit to mild thermal cracking (visbreaking) conditions. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2010, no. 3, pp. 38–40. DOI: 10.1007/s10553-010-0207-6
11. Fatkullin M.R., Zapylkina V.V., Morozov A.N., Zhirnov B.S., Khayrudinov I.R. Mechanism of thermolysis of vacuum resid of West Siberian oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2012, vol. 48, is. 5, pp. 376–385. DOI: 10.1007/s10553-012-0384-6
12. Vezirov R.R. Visbreaking – technologies tested by practice and time. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2011, vol. 46, is. 6, pp. 367–374. DOI: 10.1007/s10553-011-0236-9
13. Savage Ph.E., Klein M.T. Asphaltene reaction pathways. 1. Thermolysis. *Ind. Eng. Chem. ProcessDes. Dev.*, 1985, no. 24, pp. 1169–1174.
14. Michael G, Al-Siri M., Hameed Khan Z., Ali F.A. Differences in average chemical structures of asphaltene fractions separated from feed and product oils of a mild thermal processing reaction. *Energy & Fuels*, 2005, no. 19, pp. 1598–1605. DOI: 10.1021/ef049854l
15. Gray M.R. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis and coking behavior. *Energy & Fuels*, 2003, no. 17, pp. 1566–1569. DOI: 10.1021/ef030015t
16. Douda J., Alvarez R., Navarrete J. Bolanos. Characterization of Maya asphaltene and maltene by means of pyrolysis application. *Energy & Fuels*, 2008, no. 22, pp. 2619–2628. DOI: 10.1021/ef800024p

17. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. *Sostav produktov krekinga vysokosernistogo prirodnogo bituma v prisutstvii mikrosfer zol TETs. Materialy konferentsii* [The composition of the cracking products of sour natural bitumen in the presence of microspheres of ashes from combined heat and power plants]. Novosibirsk: INGG SO RAN Publ., 2014. 350 p.
18. Savel'ev V.V., Pevneva G.S., Surkov V.G., Golovko A.K. Effects of mechanical treatment and water under supercritical conditions on oil-saturated sandstone. *Solid Fuel Chemistry*, 2011, vol. 45, is. 2, pp. 135–141.
19. Savel'ev V.V., Golovko A.K. Thermal Destruction of Asphaltites in Supercritical Fluids. *Sverkhkriticheskie flyuidy: Teoriya i praktika – Supercritical Fluids: Theory and Practice*, 2010, vol. 5, is. 3, pp. 60–66. (In Russian).
20. Kam'yanov V.F., Lebedev A.K., Sivirilov P.P. *Ozonoliz neftyanogo syr'ya* [Ozonolysis of oil stock]. Tomsk: Rasko Publ., 1997. 271 p.
21. Dneprovskiy K.S. *Mekhanokhimicheskie prevrashcheniya uglevodorodov nefii: dis. kand. khim. nauk* [Mechanochemical transformation of petroleum hydrocarbons. Chemistry Cand. Diss.]. Tomsk, 2003. 103 p.
22. Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Korol' I.S., Golovko A.K. Hydrocarbon Composition of Native Asphalt Thermolysis Products. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, vol. 50, is. 3, pp. 212–216. DOI: 10.1007/s10553-014-0511-7
23. Krivtsov E.B., Sviridenko N.N., Golovko A.K. Initiated cracking of natural bitumen to increase the yield of distillate fractions. *Izvestiya Tomskogo Politekhnikeskogo universiteta – Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2013, vol. 323, no. 3, pp. 37–41. (In Russian).
24. STO 1246-2011. Mass fraction of resin-asphalt materials. Measurement technique in oils, oil fractures, natural bitumen, coal, organic matter of rocks, thermolysis products of kerogen and coal by gravimetric method. (In Russian).
25. Kapustin V.M., Gureev A.A. *Tekhnologiya pererabotki nefii* [Technology of oil processing]. Moscow: KolosS Publ., 2007. Pt. 2, 334 p.

Received: 12 March 2015