

УДК 665.642:547.9

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО КРЕКИНГА СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ И ИХ СМЕСИ НА ПРИМЕРЕ МЕТАНОВОЙ НЕФТИ

© 2024 г. Г. С. Певнева^{1,*}, Н. Г. Воронцовская^{1,**}, А. В. Гончаров^{1,***}, Д. С. Корнеев^{2,****}

¹ФБГУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), Томск, 634055 Россия

²Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, 628012 Россия

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

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

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

****e-mail: korneevds90@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 13.12.2023 г.

Изучено влияние продолжительности термического воздействия на состав продуктов крекинга смол и асфальтенов и их смеси, выделенных из тяжелой метановой нефти Зюзеевского месторождения. Крекинг проведен при 450°C и продолжительности 60, 90 и 120 мин в закрытом реакторе. Получены данные по материальному балансу процесса, составу углеводородов и серосодержащих соединений в продуктах крекинга. Показано, что с увеличением продолжительности процесса при крекинге всех объектов происходит увеличение выхода кокса. Совместное присутствие в смеси смол и асфальтенов меняет направленность термических превращений этих компонентов в процессе крекинга.

Ключевые слова: *тяжелая нефть, асфальтены, смолы, крекинг, превращения, состав, углеводороды, серосодержащие соединения*

DOI: 10.31857/S0023117724020068 EDN: OMLCQA

ВВЕДЕНИЕ

Термический крекинг тяжелых нефтей и нефтяных остатков, природных битумов способствует снижению вязкости, увеличению выхода светлых нефтепродуктов за счет деструкции высокомолекулярных УВ, смол и асфальтенов [1]. Достоинствами термического крекинга по сравнению с каталитическим являются низкие требования к качеству перерабатываемого сырья, более простое технологическое исполнение. Однако одним из недостатков термических процессов является образование значительных количеств нерастворимых продуктов уплотнения (далее кокса). Важным аспектом при создании современных процессов термической переработки является понимание вклада каждого из компонентов углеводородного сырья: насыщенных и ароматических УВ, смол и асфальтенов (SARA фракций) в образование кокса. Изучению роли асфальтенов в процессе коксообразования, кинетики их разложения посвящен ряд исследований [2–5]. Вклад других классов нефтяных компонентов в процесс коксообразования рассматривается в работах [6, 7]. Следует учитывать, что прекурсорами коксообразования, помимо асфальтенов, могут являться как смолы,

так и насыщенные и ароматические углеводороды [5, 6]. Поскольку термический крекинг такой многокомпонентной системы, как тяжелые нефти, – многофакторный процесс, в котором трудно учесть особенности поведения отдельных компонентов, то в связи с этим для понимания механизма термических превращений необходимо изучение превращений каждого компонента в отдельности без влияния остальных. Данная работа является частью исследований термических превращений компонентов тяжелых нефтей и природных битумов [3, 8, 9].

Целью работы является изучение влияния продолжительности термического воздействия на состав продуктов крекинга смол и асфальтенов и их смеси. Методом ГХ-МС был исследован состав углеводородов (УВ) и серосодержащих соединений (СС), термолизатов смол (С), асфальтенов (А) и смеси смол с асфальтенами (С+А), выделенных из тяжелой метановой нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – смолы и асфальтены выделены из тяжелой метановой нефти Зюзеевского месторождения (Татарстан). Нефть является тяжелой ($\rho = 940 \text{ кг/м}^3$), высокосернистой

($S_{\text{общ}} = 4.5 \text{ мас.}\%$), высокосмолистой ($C = 28.1 \text{ мас.}\%$) и содержит большое количество асфальтенов ($A = 12.2\%$). В работе [10] изучены структурно-групповые характеристики исходных А и С и показано, что средние молекулы А состоят из 4-х структурных блоков и содержат 13 ароматических и 9 нафтеновых колец, имеющих в своем окружении 35 атомов углерода в алкильных мостиках и заместителях, атомы углерода преимущественно расположены в ароматических фрагментах. Средние молекулы С являются двухблочными, их полициклическое ядро состоит из 4-х ароматических и 6 нафтеновых колец, 45.9% атомов углерода расположены в алифатических фрагментах. Содержание серы в А составляет 7.7%, в С – 7.2%.

Асфальтены выделены из нефти путем осаждения 40-кратным избытком *n*-гексана. Метод горячей экстракции в аппарате Сокслета использован для выделения масел и смол из мальтенов, сорбированных на силикагеле АСК. Предварительно были выделены масла *n*-гексаном, а затем смолы – смесью бензол : этанол (1 : 1) [10]. По этой же методике выделены масла, смолы и асфальтены из жидких продуктов (ЖП) крекинга.

Описание методики термокрекинга приведено в работе [8]. Крекинг С, А и смеси С+А проведен в автоклаве из нержавеющей стали объемом 12 см³ при температуре 450°C и продолжительности 60, 90 и 120 мин. Соотношение С : А в смеси составляет 2.3 : 1 по массе и соответствует их соотношению в исходной нефти.

Хромато-масс-спектральный анализ (ГХ/МС) проведен на квадрупольной системе GCMS-QP5050A “Shimadzu” с компьютерной системой регистрации и обработки информации. Для разделения компонентов использована капиллярная кварцевая колонка CR5-MS длиной 30 м, с внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной нанесенного слоя 5% фенил–95% диметилполисилоксана – 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий. Де-

ление потока 1 : 12. Анализ проводили в режиме Scan (в диапазоне масс от 50 до 800 а.е.м.) работы детектора при программировании температуры, начиная с 80 до 290°C со скоростью 2°C/мин. Конечную температуру поддерживали постоянной в течение 25 минут. Ионизирующее напряжение – 70 эВ, температуры инжектора и интерфейса 290°C. Сбор и обработка данных производилась с помощью программы GCMS Solution. Идентификацию соединений осуществляли путем сравнения полученных масс-спектров с масс-спектрами, имеющимися в библиотеках NIST.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Деструкция молекул С и/или А при термическом воздействии, согласно радикально-цепному механизму крекинга, начинается со стадии иницирования процесса с образованием свободных радикалов посредством реакций деалкилирования и/или разрушения метиленовых мостиков по связи С–S. Отрыв длинных периферических алкильных заместителей может происходить по β-связи С–С по отношению к ароматическим и нафтеновым фрагментам, что приводит к образованию насыщенных соединений. Образующиеся радикалы могут претерпевать дальнейшие превращения, образуя соединения меньшей молекулярной массы или участвовать в реакциях циклизации, дегидрирования нафтеновых циклов, конденсации ароматических фрагментов. При этом реакции конденсации полинафтеноароматических фрагментов способствуют образованию продуктов уплотнения – кокса. Таким образом, в процессе деструкции С и А генерируются газообразные и жидкие углеводороды, смолы, асфальтены, кокс.

В табл. 1 приведены данные по материальному балансу процесса крекинга С, А и смеси С+А. Как видно из табл. 1 наибольшее количество кокса образуется при крекинге А, являющихся одним из основных прекурсоров кокса. Большая

Таблица 1. Материальный баланс процесса крекинга

Объект крекинга	Продолжительность, мин	Содержание, мас.%					
		кокс	газ	ЖП	масла	смолы	асфальтены
А	60	58.2	12.5	29.3	20.0	3.7	5.6
	90	59.8	15.4	24.8	19.8	2.9	2.1
	120	63.7	14.2	22.0	19.0	2.6	0.4
С	60	18.7	15.7	65.5	46.7	8.9	9.9
	90	21.0	17.5	61.5	43.5	8.3	9.7
	120	25.5	15.3	59.2	44.1	8.5	6.7
С+А	60	26.5	15.1	58.4	40.1	8.6	9.8
	90	34.5	20.1	45.4	33.1	7.1	5.2
	120	44.4	17.0	38.6	32.8	4.7	1.2

молекулярная масса, высокое содержание ароматических и нафтеновых колец, расположение атомов углерода преимущественно в ароматических фрагментах в средних молекулах А, отсутствие дисперсионной среды – все эти факторы способствуют образованию достаточно крупных свободных радикалов, которые в результате реакции рекомбинации преобразуются в кокс.

С увеличением реакционного времени с 60 до 120 мин выход кокса при крекинге А увеличивается на 5.5 мас. %. В этом же интервале продолжительности процесса количество образующихся ЖП снижается в основном за счет снижения выхода асфальтенов (на 5.2%), что свидетельствует о протекании вторичных реакций деструкции и конденсации образующихся радикалов с последующей рекомбинацией в кокс.

В процессе крекинга С протекают реакции деструкции, приводящие к образованию низкомолекулярных смол, углеводородов, и параллельно реакции конденсации, способствующие образованию асфальтенов и кокса. Вторичные реакции могут протекать по маршруту масла ↔ смолы ↔ асфальтены сопровождающиеся превращениями одних компонентов в другие, и далее необратимые реакции при которых асфальтены преобразуются в кокс. Количество образовавшегося кокса при крекинге С минимально и ~ в три раза меньше, чем при крекинге А. При крекинге С при увеличении продолжительности с 60 до 90 мин выход асфальтенов

и смол практически не меняется, но при этом снижается количество образующихся масел на 3.2% и увеличивается выход кокса на 2.3%. Дальнейшее увеличение реакционного времени до 120 мин приводит к уменьшению выхода асфальтенов на 3.0% и увеличению выхода кокса на 4.5%. В то же время выход смол почти не меняется, количество масел несколько увеличивается.

Совместное присутствие в смеси С и А меняет направленность термических превращений этих компонентов в процессе крекинга. Тенденция резкого снижения содержания образующихся асфальтенов в термолизатах смеси С+А с увеличением продолжительности сходна с тенденцией наблюдаемой при крекинге А. Увеличение продолжительности процесса с 60 до 90 мин уже приводит к увеличению выхода кокса на 8.0%, чему способствует снижение выхода масел и асфальтенов, а при 120 мин – еще на 9.9%. Обращает на себя внимание, что увеличение продолжительности крекинга смеси С+А сопровождается значительным уменьшением количества смол и масел в отличие от крекинга С и А.

Высокий прирост выхода кокса в интервале 60–120 мин при крекинге смеси С+А, который составляет 17.9 мас. %, может быть обусловлен рекомбинацией фрагментов макрорадикалов как присутствующих изначально в реакционной среде, так и образующихся в результате протекания вторичных реакций деструкции и конденсации.

Таблица 2. Групповой углеводородный состав термолизатов

Объект крекинга Продолжительность, мин	С			А			С+А		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Соединения	Содержание, отн. % от суммы идентифицированных соединений								
Насыщенные УВ, т.ч.:	63.3	59.4	49.9	69.9	63.7	51.7	64.3	46.9	45.2
<i>n</i> -Алканы C ₁₀ –C ₂₀	39.4	37.6	36.3	42.7	35.3	34.7	40.9	29.1	35.4
<i>n</i> -Алканы C ₂₁ –C ₃₆	18.1	16.4	9.5	21.4	23.9	11.1	17.2	13.1	6.1
Изопреноиды	4.6	4.1	2.6	4.3	3.2	4.7	4.7	3.5	2.5
Циклогексаны	1.2	1.3	1.5	1.2	1.3	1.2	1.4	1.2	1.2
Моноарены, в т.ч.:	9.4	10.3	12.4	5.4	2.0	8.9	10.3	5.0	11.5
Алкилбензолы C ₈ –C ₁₀	8.0	8.7	10.2	3.8	0.8	7.4	8.2	3.7	9.8
Алкилтолуолы C ₁₁ –C ₁₈	1.4	1.6	2.2	1.7	1.1	1.4	2.1	1.3	1.7
Биарены, в т.ч.:	7.6	9.3	13.1	6.8	9.3	16.4	6.8	15.2	17.1
МН	1.3	1.7	3.3	1.2	1.1	6.1	1.3	3.2	6.0
ДМН	3.2	4.0	5.6	2.8	3.8	6.3	2.6	6.8	6.9
ТМН	2.7	3.1	3.9	2.5	3.6	3.7	2.4	4.6	3.9
Бифенилы	0.4	0.5	0.4	0.4	0.8	0.3	0.4	0.5	0.3
Триарены, в т.ч.:	1.5	2.1	2.5	1.4	3.9	3.1	1.2	4.5	2.9
Ф	0.1	0.2	0.3	0.1	0.5	0.7	0.1	0.7	0.6
МФ	0.8	0.9	1.4	0.7	2.2	1.9	0.5	2.4	1.7
ДМФ	0.6	1.0	0.7	0.6	1.3	0.6	0.5	1.4	0.6
ПАУ	0.4	0.6	0.8	0.4	1.5	0.9	0.4	1.5	1.0

Изучение углеводородного состава продуктов деструкции С и А даст дополнительную информацию о направленности их термических превращений без влияния прочих нефтяных компонентов, позволит оценить влияние структуры исходных компонентов. Методом ГХ-МС проанализированы изменения состава и содержания насыщенных, ароматических углеводородов (УВ) и серосодержащих соединений (СС) в зависимости от продолжительности процесса крекинга С, А и смеси С+А (табл. 2).

Как видно из табл. 2, во всех термолизатах насыщенные УВ содержатся в максимальной концентрации. Этот класс УВ представлен алканами нормального ($C_{10}-C_{36}$) и изопреноидного ($C_{13}-C_{18}$) строения, циклогексанами и циклопентанами. Молекулярно-массовые распределения (ММР) *n*-алканов имеют унимодальный характер с максимумами, приходящимися на $n-C_{14-15}$. Во всех термолизатах содержание низкомолекулярных *n*-алканов $C_{10}-C_{20}$ (НМ) превышает содержание высокомолекулярных *n*-алканов $C_{21}-C_{36}$ (ВМ). Отношение содержания НМ/ВМ колеблется в интервале 1.3–3.1. В термолизатах с увеличением продолжительности крекинга содержание *n*-алканов и изопреноидов уменьшается. Изменение ММР *n*-алканов в сторону увеличения количества НМ гомологов $n-C_{10}-C_{20}$ свидетельствует о том, что при изменении условий эксперимента (увеличение реакционного времени) протекают более интенсивно вторичные реакции деструкции алифатических радикалов. Количество циклогексанов с увеличением реакционного времени во всех термолизатах изменяется незначительно

В термолизатах С, А и смеси С+А моноароматические УВ представлены метил- и этилбензолами C_8-C_{10} и гомологической серией алкилзамещенных толуолов $C_{11}-C_{18}$. Образование соединений ряда бензола при деструкции С

и/или А может происходить в результате реакции дегидрирования моноциклических нафтенных, образующихся при циклизации алифатических радикалов. Во всех термолизатах содержание АБ C_8-C_{10} выше в 4–8 раз, чем содержание АТ (табл. 2). В термолизате С с увеличением продолжительности процесса количество АБ и АТ возрастает. При крекинге А образуется значительно меньшее количество как АБ, так и АТ по сравнению с термолизатами С. Четкой закономерности изменения количества образующихся АБ и АТ при крекинге А и смеси С+А с увеличением реакционного времени не выявлено, что, возможно, обусловлено протеканием неконтролируемых вторичных реакций, либо деструкции метилированных аренов с образованием насыщенных УВ, либо ускорением реакций поликонденсации, приводящих к образованию полиаренов [7].

Образование биаренов в процессе крекинга, помимо деструкции молекул С и А, может быть обусловлено реакциями дегидрирования образующихся нафтеномоноароматических радикалов, рекомбинацией моноароматических радикалов. Биароматические УВ в термолизатах представлены метил- (МН), ди- (ДМН) и триметилнафталинами (ТМН), бифенилами. Увеличение реакционного времени проведения крекинга С, А и смеси С+А способствует образованию большего количества всех гомологов нафталинов (табл. 2).

Среди триароматических УВ ряда фенантрена в термолизатах идентифицированы голоядерный фенантрен (Ф), метил- (МФ), диметилфенантрены (ДМФ), а в составе ПАУ – пирен, метилпирены, хризен. Как видно из табл. 2, наибольшие количества фенантронов и ПАУ образуются при крекинге А и смеси С+А при продолжительности процесса 90 мин. В термолизатах С с увеличением продолжительности крекинга содержание триаренов и ПАУ увеличивается. В остальных термолизатах четкой зависимости изменения ко-

Таблица 3. Групповой состав серосодержащих соединений

Объект крекинга	С			А			С+А		
	60	90	120	60	90	120	60	90	120
Соединения	Содержание, отн. % от суммы идентифицированных соединений								
ДБТ, в т.ч.:	2.7	3.3	3.4	3.3	8.0	4.9	2.8	6.9	4.1
Голоядерный ДБТ	0.1	0.2	0.4	0.1	0.7	0.7	0.2	0.6	0.6
МетилДБТ	0.9	1.0	1.0	1.0	2.3	1.7	0.8	2.0	1.3
ДиметилДБТ	0.9	1.2	1.1	1.0	3.0	1.6	0.9	2.2	1.4
ТриметилДБТ	0.8	0.8	0.9	1.2	2.0	0.9	0.9	2.1	0.9
БТ, в т.ч.:	15.2	15.0	17.8	12.8	11.5	14.1	14.2	20.1	18.1
МетилБТ	2.2	2.3	3.6	1.8	1.2	3.5	1.8	4.0	4.3
ДиметилБТ	9.2	9.4	10.4	7.9	7.0	7.6	8.9	11.8	10.5
ТриметилБТ	3.8	3.4	3.8	3.2	3.4	3.0	3.5	4.3	3.2

личества триаренов и ПАУ с увеличением реакционного времени не установлено.

В табл. 3 представлен групповой состав бензо- (БТ) и и дибензотиофенов (ДБТ), образующихся при крекинге С, А и смеси С+А. По данным элементного состава, содержание серы в А составляет 7.7%, в С – 7.2% [10], атомы которой могут быть сосредоточены как полициклоароматических ядрах С и А, так и в мостиковых структурах.

Деструкция С и А приводит к образованию БТ и ДБТ. Как видно из табл. 3 только для термолизата С наблюдается четкая закономерность увеличения содержания ДБТ и БТ с увеличением продолжительности крекинга. В термолизатах А и смеси С+А зависимость изменения содержания от продолжительности имеет скачкообразный характер. Это выражается в увеличении или уменьшении количества ДБТ и БТ при продолжительности 90 мин. Причем эти отклонения наблюдаются при анализе состава не только БТ и ДБТ, но и моно- и триаренов и ПАУ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние продолжительности крекинга С, А и смеси С+А тяжелой метановой нефти на выход кокса, состав жидких продуктов крекинга, углеводородов и серосодержащих соединений термолизатов. Показано, что с увеличением продолжительности процесса при крекинге всех объектов происходит увеличение выхода кокса.

Показано, что совместное присутствие в смеси С и А меняет направленность термических превращений этих компонентов в процессе крекинга. Тенденция резкого снижения содержания образующихся асфальтенов в термолизатах смеси С+А с увеличением продолжительности сходна с тенденцией наблюдаемой при крекинге А, несмотря на то, что в этой смеси С содержится в 2.3 раза больше, чем А. Кроме того, в отличие от крекинга и С и А, увеличение продолжительности крекинга смеси С+А сопровождается значительным уменьшением выхода смол и масел. Высокий прирост выхода кокса в интервале 60–120 мин при крекинге смеси С+А может быть обусловлен рекомбинацией фрагментов макро-радикалов как присутствующих изначально в реакционной среде, так и образующихся в результате протекания вторичных реакций деструкции и конденсации.

Показано, что жидкие продукты крекинга С, А и смеси С+А имеют близкий качественный состав УВ и СС. Выявленные различия по их количественному составу зависят от структуры исходных для крекинга объектов и от продолжи-

тельности процесса. В термолизатах наблюдается перераспределение содержания между насыщенными и ароматическими УВ в сторону увеличения последних.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения Российской Академии Наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Feng Wang, Qiang Wei, Keqi Li, Bernard Wiafe Biney, He Liu, Kun Chen, Zongxian Wang, Aijun Guo* // *Fuel*. 2023. V. 336. P. 127138. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.127138>
2. *Антипенко В.Р., Гринько А.А.* // Изв. Томского Политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 4. С. 123. <https://doi.org/0.18799/24131830/2021/04/3155> [Antipenko V.R., Grinko A.A. // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering*, 2021, V. 332, no. 4, p. 123.
3. *Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г.* // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 2. С. 172. <https://doi.org/10.31857/S0028242121020052> [Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. // *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 2, p. 152. <https://doi.org/10.1134/S0965544121020158>].
4. *AlHumaidan F., Hauser A., Rana M.S., Lababidi H.M.S., Behbehani M.* // *Fuel*. 2015. V. 150. P. 558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.02.076>
5. *Капустин В.М., Глаголева О.Ф.* // *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.7868/S0028242116010032> [Kapustin V.M., Glagoleva V.F. // *Petroleum Chemistry*, 2016, vol. 56, no 1, p. 1. <https://doi.org/10.1134/S0965544116010035>].
6. *Alvarez E., Marroquin G., Trejo F., Centeno G., Ancheyta J., Diaz J.A.I.* // *Fuel*. 2011. V. 90. P. 3602. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.11.046>
7. *Hauser A., AlHumaidan F., Al-Rabiah H., Halabi M.A.* // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. P. 4321. <https://doi.org/10.1021/ef401476j>
8. *Воронцовская Н.Г., Певнева Г.С., Корнеев Д.С., Головкин А.К.* // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 2. С. 183. <https://doi.org/10.31857/S0028242120020100> [Voronetskaya N.G., Pevneva G.S., Korneev D.S., Golovko A.K. // *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 2, p. 166. <https://doi.org/10.1134/S0965544120020103>].

9. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Корнеев Д.С., Головки А.К. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 479. <https://doi.org/10.7868/S0028242117040128> [Pevneva G.S., Voronetskaya, N.G., Korneev D.S., Golovko A.K. // Petroleum Chemistry, 2017, vol. 57, no. 8, p. 739. <https://doi.org/10.1134/S0965544117080126>].
10. Певнева Г.С., Воронецкая Н.Г., Копытов М.А. // ХТТ. 2023. № 2–3. С. 71. <https://doi.org/10.31857/S0023117723020111> [Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Kopytov M.A. // Solid Fuel Chemistry, 2023, vol. 57, no. 1, p. 63. <https://doi.org/10.3103/S0361521923020118>].

Compositon of Cracking Products of Resins and Asphaltenes and their Mixture in Case of Methane Crude Oil

G. S. Pevneva^{1,*}, N. G. Voronetskaya^{1,**}, A. V. Goncharov^{1,***}, D. S. Korneev^{2,****}

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

²*Yugra State University, Khanty-Mansiysk, 628012 Russia*

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

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

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

*****e-mail: korneevds90@mail.ru*

The influence of the duration of thermal action on the composition of cracking products of resins, asphaltenes and their mixture, isolated from methane heavy crude oil of Zyuzeevskoye oil field was studied. Cracking was performed in a closed reactor at 450°C for 60, 90 and 120 min. Data on the mass balance of the process, composition of hydrocarbons and sulfur-containing compounds in the cracking products were obtained. It was shown that the yields of coke increased with the process duration in the cracking of every studied material. The joint presence of resins and asphaltenes in a mixture changed the direction of thermal transformations of these components in the cracking process.

Keywords: *heavy oil, asphaltenes, resins, cracking, transformations, composition, hydrocarbons, sulfur-containing compounds*