

УДК 665.752.094.25:546.17-3
DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4217
Шифр специальности ВАК РФ 02.00.13

Азотсодержащие соединения вакуумного газойля казахстанской нефти

Е.Р. Буцыкина¹, Н.Н. Герасимова², Е.А. Шалева³, Н.И. Кривцова¹✉

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск

² Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, г. Томск

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск

✉ krivtcova@tpu.ru

Аннотация

Актуальность исследования обусловлена необходимостью накопления данных об азотсодержащих соединениях тяжелых фракций, доля которых в процессах вторичной переработки нефти с каждым годом неуклонно возрастает. При этом с утяжелением сырья в нем увеличивается количество серо-, азот- и кислородсодержащих компонентов. Высокое содержание гетероатомных соединений оказывает отрицательное влияние на эффективность процессов его каталитической переработки, качество и эксплуатационные характеристики получаемых продуктов и окружающую среду. Одним из наиболее распространенных процессов облагораживания нефтяного сырья, в частности, вакуумных газойлей, является гидроочистка. Однако при каталитическом гидрообессеривании таких тяжелых дистиллятов в присутствии азотсодержащих соединений происходит ингибирование реакций гидронолиза сероорганических соединений. При этом степень гидродеазотирования тяжелых нефтяных фракций сравнительно невысока. Известно, что нефтяные азотсодержащие соединения подразделяются на азотистые основания, титруемые растворами кислот, и неосновные азотистые соединения. Азотистые основания представлены главным образом алкилбензо- и алкилнафтобензопроизводными пиридина. Среди неосновных соединений могут присутствовать бензологи пиррола и амиды. Определение состава азотсодержащих соединений в вакуумных газойлях и изучение их превращений в процессе гидроочистки является важной и актуальной задачей. **Цель:** сравнительное исследование высоко- и низкомолекулярных азотистых оснований и неосновных азотсодержащих соединений вакуумного газойля казахстанской нефти до и после его гидроочистки. **Объекты:** пробы вакуумного газойля казахстанской нефти, взятые до и после процесса каталитической гидроочистки. **Методы:** гидроочистка, элементный анализ, потенциометрическое титрование, криоскопия в бензоле, ИК и ЯМР 1H спектроскопии, структурно-групповой анализ. **Результаты.** Приведена сравнительная характеристика состава и структуры высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований, выделенных из исходного и гидроочищенного вакуумных газойлей. Показано, что в условиях гидрообработки общее удаление азота составило 6,56 % мас., а содержание $N_{осн.}$ уменьшилось на 36 %. При этом азотистые основания в продукте гидрообработки отличаются пониженными молекулярными массами. С помощью ИК-спектроскопии в составе азотистых соединений исходного и гидроочищенного вакуумных газойлей идентифицированы сходные структурные фрагменты: пиридиновые циклы (1574–1573 $см^{-1}$), карбоксильные (3225–3209 и 1709–1701 $см^{-1}$) и сульфоксидные (1033–1032 $см^{-1}$) группы. Среди азотсодержащих соединений исходного вакуумного газойля дополнительно установлены амиды (1647–1648 $см^{-1}$), которые отсутствуют в составе азотсодержащих соединений гидроочищенного вакуумного газойля. Углеводородные скелеты молекул включают ароматические (1602–1599 $см^{-1}$) и алифатические фрагменты (2960–2860 и 1460–1454, 1377, 727–723 $см^{-1}$). В соответствии с результатами структурно-группового анализа усредненные молекулы высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований исходного и гидрообработанного вакуумных газойлей представлены нафтоароматическими структурами с различным по величине алкильным обрамлением. Отличия, наблюдаемые между значениями отдельных структурных параметров усредненных молекул азотистых оснований исходного и гидроочищенного вакуумных газойлей, могут указывать на характер превращений исследуемых соединений при гидрообработке.

Ключевые слова: Вакуумный газойль, гидроочистка, азотистые основания, ИК-спектроскопия, ЯМР спектроскопия, структурно-групповой анализ.

Благодарности: Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования ТНЦ СО РАН (приборы: FT-IR спектрометре «Nicolet 5700»; ЯМР-Фурье AVANCE AV 400, Bruker) и ТПУ (CHNS-анализатор Flash 2000).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР 121031200185-6).

Для цитирования: Азотсодержащие соединения вакуумного газойля казахстанской нефти / Е.Р. Буцыкина, Н.Н. Герасимова, Е.А. Шалева, Н.И. Кривцова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 12. – С. 209–219. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4217

UDC 665.752.094.25:546.17-3
DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4217

Nitrogen-containing compounds of Kazakhstan petroleum vacuum gas oil

E.R. Butsykina¹, N.N. Gerasimova², E.A. Shaleva³, N.I. Krivtsova¹✉

¹ National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russian Federation

² Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russian Federation

³ National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

✉ krivtcova@tpu.ru

Abstract

Relevance. The need to accumulate data on nitrogen-containing compounds of heavy fractions, the share of which in secondary oil refining is steadily increasing every year. With the weight of raw materials the amount of sulfur-, nitrogen- and oxygen-containing components in it increases. The high content of heteroatomic compounds has a negative impact on catalytic processing, the quality and performance characteristics of the products obtained, and the environment. One of the widespread processes for upgrading crude oil, in particular, vacuum gas oil, is hydrotreating. However, during the catalytic hydrodesulfurization of heavy distillates the reactions of hydrogenolysis of organic sulfur compounds are inhibited in the presence of nitrogen-containing compounds. At the same time, the degree of hydrodenitrogenation of heavy oil fractions is relatively low. It is known that petroleum nitrogen-containing compounds are divided into nitrogenous bases titrated with acid solutions and nonbasic nitrogen compounds. Nitrogenous bases are represented mainly by alkylbenzo- and alkylnaphthobenzo derivatives of pyridine. Nonbasic compounds may include benzologs of pyrrole and amides. Determining the composition of nitrogen-containing compounds in vacuum gas oil and studying their transformations during hydrotreatment is an important and actual problem. **Aim.** Comparative study of high- and low-molecular nitrogenous bases and nonbasic nitrogen-containing compounds of vacuum gas oil of Kazakhstan oil before and after hydrotreating. **Objects.** Samples taken before and after the catalytic hydrotreatment of vacuum gas oil from Kazakhstan oil. **Methods.** Hydrotreatment, elemental analysis, potentiometric titration, benzene cryoscopy, IR and ¹H NMR spectroscopy, structural group analysis. **Results.** The paper introduces a comparative characteristic of the composition and structure of high and low molecular weight nitrogenous bases from the original and hydrotreated vacuum gas oil. Under the conditions of hydrotreatment, the total removal of nitrogen was 6.56 wt %, and the content of N_{bas.} decreased by 36%. At the same time, nitrogenous bases in the hydrotreated product are characterized by low molecular weights. Using IR spectroscopy, similar structural fragments were identified in the nitrogen compounds of the original and hydrotreated vacuum gas oil: pyridine rings (1573–1574 cm⁻¹), carboxylic (3209–3225 and 1701–1709 cm⁻¹) and sulfoxide (1032–1033 cm⁻¹) groups. Among the nitrogen-containing compounds of the original vacuum gas oil, amides (1647–1648 cm⁻¹) were identified, which are absent in the composition of nitrogen-containing compounds of the hydrotreated vacuum gas oil. Hydrocarbon skeletons of molecules include aromatic (1599–1602 cm⁻¹) and aliphatic fragments (2860–2960 and 1454–1460, 1377, 723–727 cm⁻¹). In accordance with the results of the structural group analysis, the averaged molecules of high and low molecular weight nitrogenous bases of the original and hydrotreated vacuum gas oil are represented by naphthenoaromatic structures with different alkyl framing. The differences observed between the values of individual structural parameters of the nitrogenous bases average molecules of the original and hydrotreated vacuum gas oil may indicate the compounds transformations under study during hydrotreatment.

Keywords: Vacuum gas oil, hydrotreating, nitrogenous bases, IR and NMR ¹H spectroscopy, structural group analysis.

Acknowledgements: The studies were carried out using the equipment of the Centers for Collective Use of the TSC SB RAS (instruments: 'Nicolet 5700' FT-IR spectrometer and Bruker AVANCE AV400 Fourier NMR Spectrometer) and TPU (CHNS analyzer Flash 2000).

This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Registration Number of RTD Project 121031200185-6).

For citation: Butsykina E.R., Gerasimova N.N., Shaleva E.A., Krivtsova N.I. Nitrogen-containing compounds of Kazakhstan petroleum vacuum gas oil. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vo. 334, no. 12, pp. 209–219. DOI: 10.18799/24131830/2023/12/4217

Введение

Наблюдаемая в последние годы тенденция утяжеления сырья, участвующего в процессах вторичной переработки нефтяных фракций, обуславливает также увеличение в нем количества гетероатомных соединений и полициклических ароматических углеводородов [1–6]. С наличием данных соединений неизменно связано снижение эффективности процессов каталитического облагораживания тяжелых нефтяных дистиллятов. Например, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения способствуют отравлению катализаторов, коррозии оборудования, ухудшению качества и эксплуатационных характеристик получаемых продуктов, негативно влияют на окружающую среду [6–8].

Наиболее распространённым путем удаления гетероатомов из нефтяных фракций является процесс гидроочистки, который проводится в среде водосодержащего газа при высоком давлении и температуре в присутствии катализаторов [6, 9–12].

Гидроочистка вакуумного газойля, фракционного состава 350–500 °С, проводится в условиях повышенных давлений 7–8 МПа, при температуре 380–410 °С и объемной скорости подачи сырья 1–1,5 ч⁻¹. При таких параметрах достигается глубина гидрообессеривания 89–94 %. В качестве катализаторов применяются никель-молибденовые катализаторы с использованием в качестве носителя алюмосиликата или цеолита типа Y, отличающиеся большим содержанием гидрирующих компонентов, каталитической активностью и повышенной механической прочностью [11].

Однако при каталитическом гидрообессеривании таких тяжелых дистиллятов, как вакуумные газойли, содержащиеся в них азотистые соединения (АС) адсорбируются на кислотных центрах катализаторов, снижают их активность и тем самым препятствуют протеканию ключевых реакций процесса гидроочистки – гидрирования и гидрогенолиза серосодержащих соединений [6, 13–15]. Степень гидродеазотирования при этом незначительна.

Известно, что нефтяные АС подразделяются на азотистые основания (АО), титруемые растворами кислот, и неосновные азотсодержащие соединения (НАС) [16]. АО представлены главным образом алкилбензо- и алкилнафтобензопроизводными пиридина. Среди НАС могут присутствовать алкилбензолы пиррола и амиды [16–18].

Определение состава АС в вакуумных газойлях и изучение их превращений в процессе гидроочистки является важной и актуальной задачей.

В работе приводятся результаты сравнительного исследования высоко- и низкомолекулярных АО и НАС вакуумного газойля казахстанской нефти до и после его гидроочистки.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись вакуумный газойль (ВГ), выделенный из товарной казахстанской нефти, и полученный из него в процессе гидроочистки стабильный гидрогенизат – гидрообработанный вакуумный газойль (ГВГ) (табл. 1).

Гидроочистка ВГ проводилась на промышленной установке гидроочистки вакуумного газойля КТ-1/1, осуществляемой в реакторе с неподвижным слоем CoNiMo катализатора при температуре 380 °С, давлении 5,0 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹ и соотношении H₂/сырье = 400 м³/м³.

Исходный образец ВГ представляет собой вязкую темно-коричневую жидкость с голубоватым оттенком, характеризуется плотностью 903,3 кг/м³ и фракционным составом 242–542 °С, общее содержание серы и азота составило 1,57 и 0,61 % мас., соответственно. Гидроочищенный образец ГВГ отличается более светлым желто-коричневым цветом и меньшей плотностью, равной 890,6 кг/м³, характеризуется фракционным составом 310–540 °С, общее содержание серы и азота составило 0,27 и 0,57 % мас., соответственно.

Таблица 1. Характеристики вакуумных газойлей
Table 1. Characteristics of vacuum gas oils

| Характеристика Characteristic | ВГ/Vacuum gas oil | |
|---|----------------------|--------------------------------|
| | Исходный Original | Гидроочищенный Hydrotreated |
| Фракционный состав/Fractional composition | | |
| начало кипения/boiling point | 242 | 310 |
| выход 10 % об./yield 10 vol % | 399 | 349 |
| выход 50 % об./yield 50 vol % | 422 | 418 |
| выход 90 % об./yield 90 vol % | 507 | 493 |
| конец кипения/end-boiling point | 542 | 540 |
| Вещественный состав/Real composition | | |
| Асфальтены, % мас. Asphaltenes, wt % | 0,73 | 0,57 |
| Смоли, % мас./Resin, wt % | 3,58 | 1,89 |
| Масла, % мас./Oils, wt % | 95,75 | 97,38 |
| Элементный состав/Elemental composition | | |
| Углерод, % мас./Carbon, wt % | 86,66 | 86,45 |
| Водород, % мас./Hydrogen, wt % | 11,83 | 12,32 |
| Общий азот, % мас. Total nitrogen, wt % | 0,61 | 0,57 |
| Основной азот, % мас. Basic nitrogen, wt % | 0,03 | 0,02 |
| Сера, % мас./Sulfur, wt % | 1,57 | 0,27 |
| Кислород, % мас./Oxygen, wt % | 0,33 | 0,39 |
| H/C, % мас./H/C, wt % | 1,66 | 1,71 |

Выделение АО из ВГ и ГВГ проводили двухстадийно. Вначале с помощью газообразного хлористого водорода осаждали высокомолекулярные основания (ВМ АО), а затем из полученных рафинатов уксуснокислым раствором серной кислоты (при массовом соотношении H₂SO₄:CH₃COOH:H₂O=25:60:15) экстрагировали низкомолекулярные основания (НМ

АО) [19]. Такой методический подход обеспечивает достаточную селективность и высокую степень извлечения АО из нефтей и нефтяных фракций. Важно также отметить, что дифференцирование соединений по молекулярным массам в процессе выделения упрощает состав концентратов и облегчает их дальнейшее исследование.

Для определения средних молекулярных масс (ММ) концентратов АО использовали метод криоскопии в бензоле. Измерения осуществляли с помощью установки Крион-1.

Массовое содержание элементов (С, Н, N, S) определяли с помощью автоматического элементного CHNS-анализатора «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала $\pm 0,1$ %. Содержание O рассчитывали по разности между 100 % и содержанием элементов С, Н, N, S.

Концентрацию основного азота ($N_{\text{осн}}$) определяли неводным потенциометрическим титрованием уксуснокислым раствором хлорной кислоты [20].

Структурные фрагменты молекул высоко- и низкомолекулярных АО охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии. ИК-спектры регистрировали на FT-IR спектрометре «Nicolet 5700» в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Анализировали пленки образцов, нанесенные на пластинки из КВг. В основу идентификации структурных фрагментов соединений положены работы [21, 22].

Для исследования строения молекул АО применяли метод ЯМР ^1H спектроскопии. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на ЯМР-Фурье-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) в растворах CDCl_3 . В качестве стандарта использовали тетраметилсилан. Расчет относительного содержания протонов в различных структурных фрагментах проводили исходя из площадей пиков в соответствующих областях спектра: H_a (доля протонов, содержащихся в ароматических структурах) – 6,6–8,5 ppm; H_α (доля протонов у атомов углерода алифатических заместителей, находящихся в α -положении к ароматическим структурам) – 2,2–4,0 ppm; H_β (доля протонов в метиленовых группах алифатических фрагментов молекул) – 1,1–2,1 ppm и H_γ (доля протонов в метильных группах, удаленных от ароматических структур) – 0,3–1,1 ppm [23, 24].

С помощью метода структурно-группового анализа (СГА), основанного на сочетании значений ММ, элементного состава и данных о распределении протонов между различными фрагментами молекул, рассчитывали структурно-групповые параметры усредненных молекул АО [25]. Для расчета использовали программу, зарегистрированную в Роспатенте (Федеральная служба России по интеллектуальной собственности) [26]. Определены:

число атомов углерода в ароматических (C_a), нафтеновых (C_n) и парафиновых (C_p) структурах усредненной молекулы; общее число (K_o), число ароматических (K_a) и нафтеновых (K_n) циклов в усредненной молекуле; число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число (K_o^*), число ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в структурном блоке; общее число (C^*) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_p^*) структурного блока; количество атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим циклам (C_α^*), и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими циклами терминальных метильных группах (C_γ^*); число гетероатомов в структурном блоке (N^* , S^* , O^*).

Результаты и их обсуждение

Вещественный состав исходного образца ВГ характеризуется значительным преобладанием масел и сравнительно невысокими количествами смол и асфальтенов (суммарно 4,31 % мас.) (табл. 1). Общее содержание гетероатомов составляет 2,51 % мас.

Гидроочищенный ВГ отличается более светлым желто-коричневым цветом и меньшей плотностью ($890,6\text{ кг/м}^3$). Это может быть связано с изменениями в его вещественном составе, заключающимися в снижении количества смол и асфальтенов (до 2,46 % мас.) и повышении количества масел (табл. 1). Также заметно уменьшилось (до 1,23 % мас.) и суммарное содержание гетероатомов. Однако из сравнения распределения отдельных гетероатомов видно, что в результате гидрообработки ВГ достигнуто эффективное удаление только серы (82,80 % мас.). Степень удаления азота в результате гидрирования азотсодержащих соединений до амиака и соответствующего углеводорода несущественна (6,56 % мас.). Различия в содержании кислорода в исходном и гидрообработанном ВГ также незначительны (табл. 1).

Увеличение отношения Н/С (от 1,66 до 1,71) указывает на изменения, произошедшие в углеводородном составе ВГ в результате термобарического воздействия водорода, что может быть обусловлено процессами гидрирования и деструкции имеющих в молекулах ВГ лабильных сульфидных и кислородных (например, эфирных) алифатических мостиков.

Полученные данные свидетельствуют о высокой устойчивости азотистых соединений ВГ к деструкции в гидрогенизационном процессе при высоких температуре и давлении. Хотя следует отметить различную стабильность отдельных типов АС. Так, в частности, содержание $N_{\text{осн}}$ в результате гидроочистки уменьшилось на 36 %. (табл. 1). Таким образом, наиболее устойчивыми АС, входящими в состав ВГ, можно считать НАС. Согласно литера-

турным данным к ним относятся соединения нейтрального или слабоосновного характера, а также порфириновые комплексы [16].

Несмотря на то, что доля $N_{\text{осн.}}$ в составе $N_{\text{общ.}}$ сравнительно невелика (4,1 и 2,8 % отн. в ВГ и ГВГ соответственно), информация о строении и превращениях АО в условиях гидроочистки, безусловно, важна. Соединения, содержащие азот основного характера, отличаются высокой дезактивирующей активностью кислотных центров катализаторов, традиционно используемых в процессах нефтепереработки [6, 15], что обуславливает их как ингибиторов различных реакций.

Сравнительные результаты выделения высоко- и низкомолекулярных АО из ВГ и ГВГ свидетельствуют об изменениях в их содержании и составе, связанных с превращениями в процессе гидрообработки. Так, суммарный выход концентратов АО из исходного ВГ составил 1,17 % мас., а из ГВГ снизился до 0,87 % мас. (табл. 2). Одновременно наблюдается перераспределение соединений между концентратами высоко- и низкомолекулярных АО. По сравнению с образцом ВГ из ГВГ снизился в 2,2 раза выход ВМ АО, осаждаемых газообразным хлористым водородом, и в 1,7 раза увеличился выход НМ АО, экстрагируемых уксуснокислотом раствором серной кислоты. Это может быть связано как с процессом гидрирования АО и потерей атома азота, так и с процессом гидрокрекинга крупных молекул с образованием более низкомолекулярных АО [15].

Таблица 2. Результаты выделения азотистых оснований из вакуумных газойлей

Table 2. Results of extraction of nitrogenous bases from vacuum gas oil

| Образец Sample | Выход, % мас. Yield, wt % | Содержание/Content, % | | | |
|---|------------------------------|---|--------------|------------------------------------|--------------|
| | | $N_{\text{общ.}}$ N_{total} | | $N_{\text{осн.}}/N_{\text{bases}}$ | |
| | | мас. wt. | отн. rel. | мас. wt. | отн. rel. |
| Исходный вакуумный газойль/Original vacuum gas oil | | | | | |
| ВМ АО/НМВ NB | 0,91 | 2,88 | 4,30 | 2,19 | 66,43 |
| НМ АО/ЛМВ NB | 0,26 | 2,70 | 1,15 | 2,29 | 19,85 |
| Рафинат ВГ Remain VG | 98,83 | 0,58 | 94,55 | следы | *13,72 |
| Гидроочищенный вакуумный газойль Hydrotreated vacuum gas oil | | | | | |
| ВМ АО/НМВ NB | 0,42 | 3,25 | 2,39 | 2,22 | 46,62 |
| НМ АО/ЛМВ NB | 0,45 | 3,32 | 2,62 | 2,27 | 51,08 |
| Рафинат ГВГ Remain VG | 99,13 | 0,54 | 94,99 | следы | *2,30 |

* – определено по разности между относительным содержанием $N_{\text{осн.}}$ в газойле, принятым за 100 % отн., и в концентратах/determined by the difference between the relative content of N_{bases} in vacuum gas oil, taken as 100 rel. %, and in concentrates. HMW NB – high molecular weight nitrogenous bases, LMW NB – low molecular weight nitrogenous bases.

Несмотря на указанные изменения, в обоих случаях достигнуто почти количественное извлечение $N_{\text{осн.}}$ (86,3 и 97,7 % отн. из ВГ и ГВГ соответственно) (табл. 2). Кроме того, наблюдается высокая селективность ($N_{\text{осн.}}/N_{\text{общ.}} \cdot 100$) при концентрировании АО. Так, чистота целевых продуктов для концентратов АО ВГ составляет 76,0–84,8 %, для концентратов АО ГВГ – 68,3–68,4 %.

В дополнение к вышесказанному необходимо заметить, что в обоих рафинатах, освобожденных от АО, сохранилось значительное остаточное количество $N_{\text{общ.}}$ (табл. 2). То есть основное количество азотсодержащих соединений ВГ и ГВГ составляют НАС.

Результаты определения ММ концентратов ВМ АО и НМ АО обоих образцов газойлей приведены на рис. 1. Из полученных данных видно, что концентраты АО ГВГ имеют более низкие значения ММ, чем одноименные концентраты АО ВГ. Это подтверждает тот факт, что структуры высоко- и низкомолекулярных АО, входящих в состав ВГ, подвергались химическим преобразованиям в процессе гидроочистки.

Гидрирование АО, например, пиридинового цикла проходит по известному механизму: гидрирование $C=N$, затем разрыв связи $C-N$ с выделением аммиака. Но в статье показано превращение АО в более низкомолекулярные и/или менее алкилированные за счет деструкции лабильных мостиковых связей. Имеющиеся в молекулах ВГ наиболее лабильные сульфидные и кислородные (например, эфирные) алифатические мостики при температурном воздействии подвергаются деструкции с образованием новых, более низкомолекулярных, соединений. А концентрация серы в сохранившихся устойчивых ароматических гетероциклах в составе новых соединений автоматически повышается.

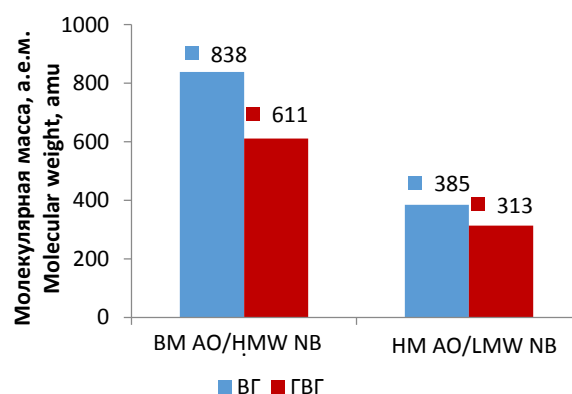


Рис. 1. Результаты определения средних молекулярных масс концентратов азотистых оснований исходного и гидроочищенного газойлей

Fig. 1. Results of determining average molecular weights of nitrogenous bases concentrates of original and hydrotreated gas oil

В соответствии с результатами ИК-спектроскопии молекулы ВМ АО и НМ АО обоих газойлей содержат сходные структурные фрагменты (рис. 2–5). Так, в ИК-спектрах всех образцов присутствуют полосы поглощения, характерные для валентных колебаний С=N связей пиридинового кольца (перегибы при 1574–1573 см^{-1}). На присутствие полициклических ароматических фрагментов указывают полосы поглощения, соответствующие валентным (1602–1599 см^{-1}) и деформационным (870–747 см^{-1}) колебаниям С=C связей. Также общим для всех ИК-спектров является наличие полос поглощения в областях 2960–2860 и 1460–1454, и 1377 см^{-1} , соответствующих колебаниям С–Н и С–С связей насыщенных (нафтеновых и алкильных) структурных фрагментов. При этом полосы поглощения при 727–723 см^{-1} , характерные для колебаний CH_2 групп длинных парафиновых цепочек, свидетельствуют о присутствии алкильных заместителей с числом углеродных атомов более 4. Во всех ИК-спектрах видны полосы поглощения в области 1709–1701 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям С=О групп ароматических кислот. На присутствие фрагментов карбоновых кислот в молекулах АО указывают также полосы поглощения при 3225–3209 см^{-1} (колебания О–Н групп) в образцах ВМ АО ГВГ (рис. 3) и НМ АО ВГ (рис. 4).

После ГО ВГ в ИК-спектрах ВМ АО наблюдается появление полос поглощения в области 1360–1030 см^{-1} , где проявляются полосы поглощения валентных колебаний аминов ($-\text{C}-\text{N}<$) и спиртов ($-\text{C}-\text{O}$). Амины могут образовываться за счет гидрирования пиридиновых и пиррольных колец, спирты могут являться продуктами деструкции, например, эфирных фрагментов.

Кроме этого, в ИК-спектрах всех образцов наблюдаются полосы поглощения при 1033–1032 см^{-1} , характерные для сульфоксидных групп.

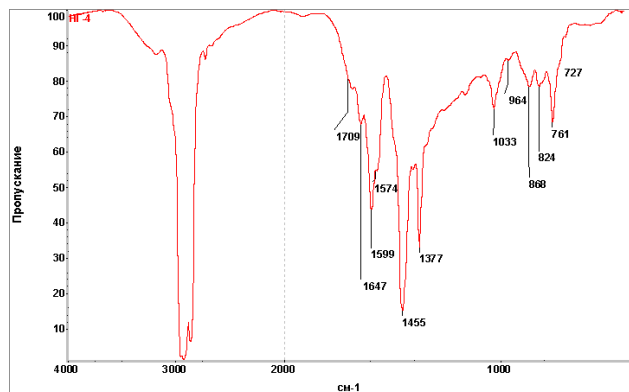


Рис. 2. ИК-спектр высокомолекулярных азотистых оснований исходного вакуумного газойля
Fig. 2. IR spectrum of high molecular weight nitrogenous bases of the original vacuum gas oil

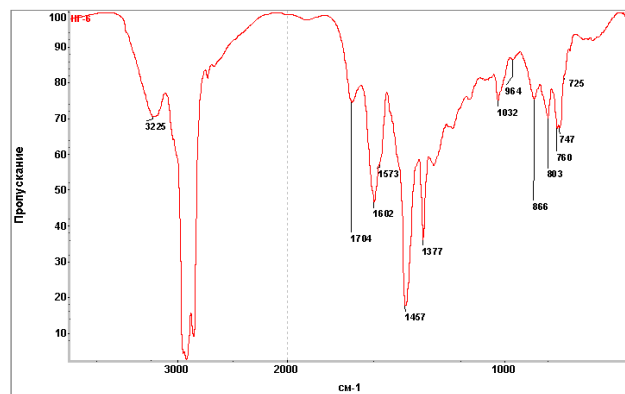


Рис. 3. ИК-спектр высокомолекулярных азотистых оснований гидроочищенного вакуумного газойля
Fig. 3. IR spectrum of high molecular weight nitrogenous bases of the hydrotreated vacuum gas oil

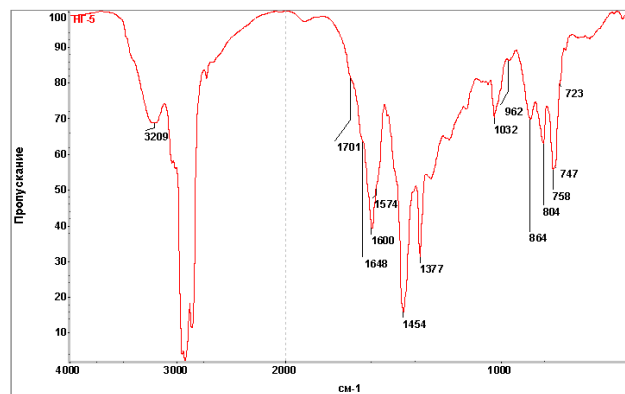


Рис. 4. ИК-спектр низкомолекулярных азотистых оснований исходного вакуумного газойля
Fig. 4. IR spectrum of low molecular weight nitrogenous bases of the original vacuum gas oil

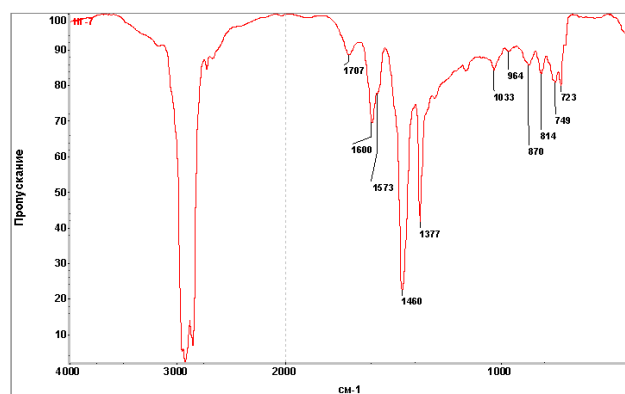


Рис. 5. ИК-спектр низкомолекулярных азотистых оснований гидроочищенного вакуумного газойля
Fig. 5. IR spectrum of low molecular weight nitrogenous bases of the hydrotreated vacuum gas oil

О наличии в составе нефтяных АО гибридных соединений, содержащих помимо атома азота атомы кислорода и серы, сообщалось в [19, 27, 28].

Наряду с пиридиновыми основаниями в концентрациях ВМ АО и НМ АО исходного ВГ отмечено наличие слабоосновных АС. На это указывают присутствующие в их ИК-спектрах полосы поглощения при 1647 и 1648 см⁻¹ соответственно, характерные для колебаний С=О групп циклических амидов (рис. 2, 4). Однако в ИК-спектрах одноименных продуктов гидроочистки эти полосы (рис. 3, 5) отсутствуют. Это может указывать на превращения АС амидного типа в процессе гидроочистки.

Данные ИК-спектроскопии о структуре АО согласуются с расчетными данными СГА. Как видно из табл. 3, усредненные молекулы ВМ АО и НМ АО исходного и гидрообработанного ВГ построены из ароматических (C_а), нафтеновых (C_н) и парафиновых (C_п) структурных фрагментов.

Наибольшим общим размером характеризуется усредненная молекула ВМ АО исходного ВГ. Она состоит преимущественно из тринадцати циклов (K_о*=12,94), включающих пять или шесть ароматических (K_а=5,38) и семь или восемь насыщенных циклов (K_н=7,56). Алкильное замещение усредненной молекулы ВМ АО состоит из шести–семи атомов углерода (C_п=6,55). Эти структурные фрагменты распределены по двум структурным блокам (m_а=2,06). Нафтеноароматическая часть такого блока содержит преимущественно шесть циклов (K_о*=6,28), в составе которых два–три ароматических цикла (K_а*=2,61) сконденсированы с тремя–четырьмя насыщенными циклами (K_н*=3,67). При этом значение C_а* больше 4 (5,15) может указывать на центральное положение ароматического ядра в нафтеноароматическом фрагменте структурного блока [25, 29]. Алкильное замещение структурного блока состоит из трех атомов углерода (C_п=3,18), которые образуют три метильных заместителя (C_γ=2,72).

Усредненная молекула НМ АО исходного ВГ по размерам меньше усредненной молекулы ВМ АО (табл. 3). Суммарное число колец в ней ниже (K_о=3,97) за счет меньшего количества как ароматических (K_а=2,90), так и нафтеновых колец (K_н=1,08). При этом НМ АО отличаются от ВМ АО более развитым алкильным замещением усредненной молекулы (C_п=9,64). Построена усредненная молекула НМ АО исходного ВГ из меньшего числа структурных блоков (m_а=1,62) с меньшими их размерами (C* = 16,70 против 28,99). В нафтеноароматическом фрагменте (K_о*=2,45) такого структурного блока возможно присутствие до двух ароматических циклов (K_а*=1,79), соединенных с одним нафтеновым циклом (K_н*=0,66). Алкильное замещение структурного блока включает до шести атомов углерода (C_п*=5,94), образующих один метильный радикал у ароматического ядра (C_α*=3,33) и один (C_γ*=1,14) линейный заместитель длиной до пяти углеродных атомов у нафтенового цикла.

Таблица 3. Физико-химические характеристики и средние структурные параметры азотистых оснований вакуумных газойлей

Table 3. Physico-chemical characteristics and average structural parameters of nitrogenous bases of vacuum gas oil

| Показатели Indicators | ВГ/VG | | ГВГ/HVG | |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | ВМ АО HMW NB | НМ АО LMW NB | ВМ АО HMW NB | НМ АО LMW NB |
| Элементный состав, % мас./Elemental composition, wt % | | | | |
| C | 85,52 | 84,43 | 85,25 | 83,62 |
| H | 8,98 | 9,22 | 9,35 | 9,6 |
| N | 2,88 | 2,7 | 3,25 | 3,32 |
| S | 2,05 | 1,28 | 0,44 | 1,94 |
| O | 0,57 | 2,37 | 1,71 | 1,52 |
| Число атомов в усредненной молекуле Number of atoms in a mean molecule | | | | |
| C | 59,72 | 27,09 | 43,41 | 21,81 |
| H | 74,66 | 35,22 | 56,68 | 29,81 |
| N | 1,72 | 0,74 | 1,42 | 0,74 |
| S | 0,54 | 0,15 | 0,08 | 0,19 |
| O | 0,30 | 0,57 | 0,65 | 0,30 |
| Распределение протонов/Proton distribution, % | | | | |
| H _а | 6,87 | 15,43 | 10,53 | 5,24 |
| H _α | 25,91 | 32,39 | 26,53 | 13,6 |
| H _β | 44,67 | 36,38 | 42,84 | 57,64 |
| H _γ | 22,54 | 15,8 | 20,11 | 23,52 |
| Число атомов С различного типа в усредненной молекуле Number of C atoms of various types in a mean molecule | | | | |
| C _а | 21,57 | 13,00 | 17,93 | 3,79 |
| C _н | 31,60 | 4,44 | 12,08 | 15,69 |
| C _п | 6,55 | 9,64 | 13,40 | 2,34 |
| Число колец в усредненной молекуле Number of rings in a mean molecule | | | | |
| K _о | 12,94 | 3,97 | 7,24 | 6,10 |
| K _а | 5,38 | 2,90 | 4,37 | 0,93 |
| K _н | 7,56 | 1,08 | 2,87 | 5,17 |
| Число структурных блоков в усредненной молекуле Number of structural blocks in a mean molecule | | | | |
| m _а | 2,06 | 1,62 | 1,80 | 0,93 |
| Параметры среднего структурного блока Parameters of a medium structural block | | | | |
| K _о * | 6,28 | 2,45 | 4,02 | 6,58 |
| K _а * | 2,61 | 1,79 | 2,42 | 1,00 |
| K _н * | 3,67 | 0,66 | 1,60 | 5,58 |
| C* | 28,99 | 16,70 | 24,10 | 23,54 |
| C _п * | 3,18 | 5,94 | 7,44 | 2,52 |
| C _α * | 5,15 | 3,33 | 4,19 | 2,79 |
| C _γ * | 2,72 | 1,14 | 2,11 | 2,52 |
| N* | 0,83 | 0,46 | 0,79 | 0,80 |
| S* | 0,26 | 0,09 | 0,04 | 0,20 |
| O* | 0,15 | 0,35 | 0,36 | 0,32 |

VG – Vacuum gas oil, HVG – Hydrotreated vacuum gas oil.

Различия, наблюдаемые между значениями отдельных структурных параметров усредненных молекул АО исходного и гидроочищенного ВГ, в определенной степени могут указывать на характер превращений исследуемых соединений при гидрообработке.

Так, например, усредненная молекула ВМ АО гидроочищенного ВГ заметно отличается от ВМ АО исходного ВГ меньшей общей циклическостью (K_о=7,24), обусловленной уменьшением числа как ароматических (K_а=4,37), так и нафтеновых колец

($K_n=2,87$) (табл. 3). При этом в усредненной молекуле ВМ АО гидроочищенного ВГ повышено число углеродных атомов в алкильных фрагментах ($C_n=13,40$). Такие изменения могут быть связаны с протеканием реакций гидрирования ароматических и/или гидрирования гетероароматических циклов с последующей деструкцией насыщенных гетероциклов [15]. В структуре усредненной молекулы ВМ АО гидроочищенного ВГ наблюдается снижение числа ($m_a=1,80$) и размеров ($C^*=24,10$ против 28,99) структурных блоков по сравнению со структурой усредненной молекулы ВМ АО исходного ВГ. Структурный блок беднее циклическими структурами, главным образом насыщенными циклами ($K_n=1,60$). В алкильном замещении нафтеноароматической системы такого структурного блока может содержаться около двух ($C_\gamma^*=2,11$) сравнительно длинных ($C_n^*=7,44$) алкильных заместителей.

Заметно выделяется по структурно-групповым характеристикам усредненная молекула НМ АО ГВГ. Она содержит не менее шести колец ($K_o=6,10$), среди которых доминируют нафтеновые циклы ($K_n=5,17$), и только одно кольцо представлено ароматическим циклом ($K_a=0,93$). Габариты её нафтеноароматического фрагмента существенно больше, чем размеры нафтеноароматического фрагмента усредненной молекулы НМ АО ВГ. Это указывает на то, что низкомолекулярные АО ГВГ являются продуктами превращения ВМ АО ВГ. Одновременно НМ АО исходного ВГ в условиях гидрообработки при высоких температуре и давлении могли подвергаться деструкции с потерей атома азота. О доступности низкомолекулярных АО нефтяных дистиллятов к реакциям деазотирования известно из литературы [6, 15]. Усредненная молекула НМ АО ГВГ состоит из одного структурного блока ($m_a=0,93$), построенного из одного ароматического цикла ($K_a=1,00$), сконденсированного с пятью–шестью нафтеновыми циклами. Значение C_a^* ниже 4 ($C_a^*=2,79$), что теоретически свидетельствует о крайнем расположении ароматического цикла в полициклической системе. В алкильном обрамлении такого структурного блока содержится два–три метильных заместителя ($C_n^*=C_\gamma^*=2,52$), расположенных у нафтеновых циклов.

Важно отметить, что в составе ВМ АО и НМ АО исходного и гидроочищенного ВГ присутствуют мультигетероатомные структуры. Из табл. 3 видно, что часть структурных блоков их усредненных молекул, наряду с атомом азота, содержит атомы серы и кислорода. Наличие атома серы в молекулах АО гидроочищенного ВГ указывает на устойчивость отдельных серосодержащих структур к гидродесульфуризации. Такой повышенной стабильностью отличаются соединения, в которых сера находится в тиофеновых циклах их полициклических фраг-

ментов, например – бензотиофенохинолины. В статьях [19, 30] показаны азотсеросодержащие основания, сохраняющиеся при термическом воздействии. Следовательно, часть структур АО ВГ включают пиридиновый и тиофеновый циклы, устойчивость которых обусловлена пространственным экранированием гетероатомов. Это может быть связано с особенностями размеров, строением и положением циклических и алкильных фрагментов их молекул.

Заключение

Проведено сравнительное изучение состава и структуры азотсодержащих соединений вакуумного газойля казахстанской нефти и продукта его гидроочистки. Показано, что азотсодержащие соединения вакуумного газойля представлены азотистыми соединениями основного и неосновного характера, среди которых доминируют неосновные азотистые соединения. В составе азотистых оснований вакуумного газойля присутствуют высокомолекулярные и низкомолекулярные азотистые основания с преобладанием первых.

В процессе гидроочистки вакуумного газойля общая степень удаления азота составила 6,56 %, при этом потеря основного азота достигает 36 %. Следовательно, неосновные азотсодержащие соединения вакуумного газойля проявляют большую устойчивость к гидродеазотированию. В составе азотистых оснований гидроочищенного вакуумного газойля наблюдается перераспределение между высоко- и низкомолекулярными соединениями: количество высокомолекулярных азотистых оснований уменьшается более чем в два раза, и одновременно почти в два раза увеличивается количество низкомолекулярных азотистых оснований, наблюдается понижение молекулярных масс как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных азотистых оснований. Образование более низкомолекулярных азотистых оснований может быть связано с процессами гидрирования и гидрокрекинга высокомолекулярных соединений.

В соответствии с результатами ИК-спектроскопии молекулы высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований исходного и гидроочищенного вакуумных газойлей имеют сходный качественный состав. Структурную основу молекул всех азотистых оснований составляют ароматические, нафтеновые и алкильные фрагменты. Соединения содержат пиридиновые циклы, карбоксильные и сульфоксидные группы. Отличием концентратов азотистых оснований исходного вакуумного газойля является дополнительное присутствие слабоосновных соединений амидного типа, которые отсутствуют в соответствующих продуктах гидроочистки.

Расчетные данные структурно-группового анализа подтверждают, что усредненные молекулы высокомолекулярных и низкомолекулярных азотистых оснований исходного и гидрообработанного вакуумных газойлей представлены нафтеноароматическими структурами с различным по величине алкильным обрамлением. Различия, наблюдаемые между значениями отдельных структурных параметров усредненных молекул азотистых оснований исходного и гидроочищенного вакуумных газойлей, могут указывать на характер превращений исследуемых соединений при гидрообработке. Усредненная молекула высокомолекулярных азотистых оснований гидроочищенного вакуумного газойля отличается от усредненной молекулы высокомолекулярных азотистых оснований исходного вакуумного газойля меньшей общей цикличностью за счет уменьшения числа ароматических и нафтеновых колец при одновременном повышении числа углеродных атомов в алкильных фрагментах. Такие изменения могут быть связаны с протеканием реакций гидрирования ароматических и/или гетероароматических циклов и последующей деструкции

насыщенных гетероциклов. В усредненной молекуле низкомолекулярных азотистых оснований гидроочищенного вакуумного газойля общие размеры нафтеноароматической структуры и, в частности, число ароматических циклов выше, чем в усредненной молекуле низкомолекулярных оснований исходного вакуумного газойля, но ниже, чем в усредненной молекуле высокомолекулярных оснований исходного вакуумного газойля. Это свидетельствует о том, что низкомолекулярные азотистые основания гидроочищенного вакуумного газойля являются продуктами превращения высокомолекулярных азотистых оснований исходного вакуумного газойля. Одновременно низкомолекулярные азотистые основания исходного вакуумного газойля в условиях гидрообработки при высоких температуре и давлении могли подвергаться деструкции с потерей атома азота.

Полученные результаты расширяют представления о составе и строении азотсодержащих соединений вакуумных газойлей и их превращениях в процессе гидроочистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoekstra G. The effects of gas-to-oil rate in ultra-low sulfur diesel hydro treating. North America. Naperville // *Catalysis today*. – 2007. – V 127. – P. 99–100.
2. Дик П.П. Ni-Мо катализаторы гидрокрекинга вакуумного газойля, обеспечивающие высокий выход дизельной фракции: дис. канд. хим. наук. – Новосибирск, 2016. – 136 с.
3. Behbehani H., Andari M.K. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method // *Petroleum science and technology*. – 2000. – V. 18. – P. 51–61.
4. El-Gendy N.S., Speight J.G. Handbook of refinery desulfurization. – CRC Press, 2016. – 476 с.
5. Al-Hajji A.A., Muller H., Koseoglu O.R. Characterization of nitrogen and sulfur compounds in hydrocracking feedstocks by fourier transform ion cyclotron mass spectrometry // *Oil & gas science technology*. – 2008. – V. 63. – № 1. – P. 115–128.
6. Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product / Tingting Lai, Yichao Mao, Wei Wang, Xieqing Wang, Naixin Wang, Zelong Liu // *Fuel*. – 2020. – V. 262. – 116523.
7. Солодова Н.Л., Хамзин Е.Е., Емельянычева Е.А. Получение низкозастывающих малосернистых дизельных топлив // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2014. – Т. 17. – № 24. – С. 214–217.
8. Frank (Xin X.) Zhu, Hoehn R., Thakkar V. Hydroprocessing for clean energy: design, operation, and optimization. – New York: American Institute of Chemical Engineers, 2016. – 576 p.
9. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Изд-во «Гилем», 2002. – 672 с.
10. Попов С.Н. Химия нефти и газа. – Львов: Изд-во Львовского университета, 1960. – 376 с.
11. Орочко Д.И., Сулим А.Д., Осипов Л.Н. Гидрогенизационные процессы в нефтепереработке. – М.: Изд-во «Химия», 1971. – 352 с.
12. Аспель Н.Б., Демкина Г.Г. Гидроочистка моторных топлив. – СПб: Изд-во «Химия», 1977. – 160 с.
13. Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга / Т.В. Бобкова, В.П. Доронин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.М. Островский // *Катализ в промышленности*. – 2014. – № 2. – С. 40–45.
14. Furimsky E., Massoth F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Canada. Ottawa // *Catalysis today*. – 1999. – V. 52. – P. 381–495.
15. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy & Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 1. – P. 14–36.
16. Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 247с.
17. Сернистые и азотистые соединения тяжелых высокосмолистых нефтей Усинского месторождения / Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, С.С. Яновская, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Известия Томского политехнического университета*. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 127–131.
18. Нефть, как она есть // Азотсодержащие соединения нефти. URL: <https://petrodigest.ru/info/neft/elementnyj-sostav-nefti/azotv-nefti> (дата обращения: 14.04.2021).
19. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltene under supercritical conditions / E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min, Y.F. Patrakov // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 8. – P. 9563–9572.
20. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type analysis of nitrogen in petroleum using nonaqueous potentiometric titration and lithium aluminum hydride reduction // *Analytical Chemistry*. – 1965. – V. 37. – № 1. – P. 54–57.

21. Самсонова Л.Г. Применение ИК и ПМР спектроскопии при изучении строения органических молекул. Методическое пособие. – Томск: Изд-во ТГУ, 2016. – 61 с.
22. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул. – М.: ИЛ, 1965. – 590 с.
23. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions / M. Salehzadeh, M.M. Husein, C. Ghotbi, B. Dabir, V. Taghikhani // *Fuel*. – 2022. – V. 324, p. A. – P. 124525.
24. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from H-1 & C-13 NMR analysis // *Fuel*. – 2014. – V. 115. – № 1. – P. 521–526.
25. Головкин А.К., Камьянов В.Ф., Огородников В.Д. Высокомолекулярные гетероатомные компоненты нефтей Тимано-Печорского нефтегазоносного бассейна // *Геология и геофизика*. – 2012. – Т. 53. – № 12. – С. 1786–1795.
26. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.
27. Азотистые основания смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения Татарстана и их превращения при термической обработке / Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, Т.В. Федорова // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2020. – Т. 28. – № 3. – С. 246–251.
28. Crude oil polar chemical composition derived from FT-ICR mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity / D.F. Smith, G.C. Klein, A.T. Yen, M.P. Squicciarini, R.P. Rodgers, A.G. Marshall // *Energy & Fuels*. – 2008. – V. 22. – № 5. – P. 3112–3117.
29. Гусейнова Б.А., Бехметова Э.А., Гафарова Н.Ф. Изучение кислых кислородсодержащих и азотистых соединений, выделенных из фракций 150–350 С нефти месторождения глубоководное Гюнешли // *Азербайджанское нефтяное хозяйство*. – 2020. – № 10. – С. 51–53.
30. Regularities of chemical transformations in hydrotreating of vacuum gas oil derived from Kazakhstan oil / N.S. Belinskaya, E.N. Ivashkina, A.A. Oreshina, E.K. Vumyatnin, S.B. Arkenova, D.A. Afanasyeva, N.I. Krivtsova, T.A. Kaliev // *CHEMREACTOR-24: Сборник тезисов докладов XXIV International Conference on Chemical Reactors*. – Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2021. – С. 281–282.

REFERENCES

1. Hoekstra G. The effects of gas-to-oil rate in ultra-low sulfur diesel hydro treating. North America. Naperville. *Catalysis today*, 2007, vol 127, pp. 99–100.
2. Dik P.P. *Ni-Mo katalizatory gidrokrekinga vakuumnogo gazoylya, obespechivayushchie vysokiy vykhod dizelnoy fraktsii*. Dis. Kand. nauk [Ni-Mo vacuum gas oil hydrocracking catalysts for high diesel cut yields. Cand. Diss]. Novosibirsk, 2016. 136 p.
3. Behbehani H., Andari M.K. Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method. *Petroleum science and technology*, 2000, vol. 18, pp. 51–61.
4. El-Gendy N.S., Speight J.G. *Handbook of refinery desulfurization*. CRC Press, 2016. 476 p.
5. Al-Hajji A.A., Muller H., Koseoglu O.R. Characterization of nitrogen and sulfur compounds in hydrocracking feedstocks by fourier transform ion cyclotron mass spectrometry. *Oil & gas science technology*, 2008, vol. 63, no. 1, pp. 115–128.
6. Tingting Lai, Yichao Mao, Wei Wang, Xieqing Wang, Naixin Wang, Zelong Liu. Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product. *Fuel*, 2020, vol. 262, 116523.
7. Solodova N.L., Khamzin E.E., Emelyanycheva E.A. Poluchenie nizkozastyvayushchikh malosernistykh dizelnykh topliv [Obtaining low-hardening low-sulphur diesel fuels]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014, vol. 17, no. 24, pp. 214–217.
8. Frank (Xin X.) Zhu, Hoehn R., Thakkar V. *Hydroprocessing for clean energy: design, operation, and optimization*. New York, American Institute of Chemical Engineers, 2016. 576 p.
9. Ahmetov S.A. *Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefii i gaza* [Technology of deep oil and gas processing]. Ufa, Gilem Publ., 2002. 672 p.
10. Popov S.N. *Khimiya nefii i gaza* [Chemistry of oil and gas]. Lvov, Lvov University Publ., 1960. 376 p.
11. Orochko D.I., Sulim A.D., Osipov L.N. *Gidrogenizatsionnye protsessy v neftepererabotke* [Hydrogenation processes in oil refining]. Moscow, Khimiya Publ., 1971. 352 p.
12. Aspel N.B., Demkina G.G. *Gidroochistka motornykh topliv* [Hydrotreating of motor fuels]. St Petersburg, Khimiya Publ., 1977. 160 p.
13. Bobkova T.V., Doronin V.P., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Ostrovskii N.M. Poisoning effect of nitrogen compounds on the transformation of model hydrocarbons and real feed under catalytic cracking. *Catalysis in Industry*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 218–222.
14. Furimsky E., Massoth F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Canada, Ottawa. *Catalysis today*, 1999, vol. 52, pp. 381–495.
15. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review. *Energy & Fuels*, 2017, vol. 31, no. 1, pp. 14–36.
16. Bolshakov G.F. *Azotorganicheskie soedineniya nefii* [Organonitrogen compounds of oil]. Novosibirsk, Nauka Publ., 1988. 247 p.
17. Gerasimova N.N., Kovalenko E.Yu., Yanovskaya S.S., Sergun V.P., Sagachenko T.A., Min R.S. Sulfur and nitrogenous compounds of heavy highly resinous oil of Usinskoe deposit. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 127–131. In Rus.
18. Azotsoderzhashchie soedineniya nefii [Nitrogen compounds in oil]. *Neft, kak ona est*. Available at: <https://petrodigest.ru/info/neft/elementnyj-sostav-nefti/azot-v-nefti> (accessed 14 April 2021).
19. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patrakov Y.F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34, no. 8, pp. 9563–9572.
20. Okuno I., Latham D.R., Haines W.E. Type analysis of nitrogen in petroleum using nonaqueous potentiometric titration and lithium aluminum hydride reduction. *Analytical Chemistry*, 1965, vol. 37, no. 1, pp. 54–57.
21. Samsonova L.G. *Primenenie IK i PMR spektroskopii pri izuchenii stroeniya organicheskikh molekul. Metodicheskoe posobie* [Application of IR and PMR spectroscopy in the study of the structure of organic molecules. Toolkit]. Tomsk, TGU Publ., 2016. 61 p.

22. Bellami L. *Infrakrasnye spektry molekul* [Infrared spectra of molecules]. Moscow, IL Publ., 1965. 590 p.
23. Salehzadeh M., Husein M.M., Ghotbi C., Dabir B., Taghikhani V. In-depth characterization of light, medium and heavy oil asphaltenes as well as asphaltenes subfractions. *Fuel*, 2022, vol. 324, p. A, no. 124525.
24. Fergoug T., Bouhadda Y. Determination of Hassi Messaoud asphaltene aromatic structure from H-1 & C-13 NMR analysis. *Fuel*, 2014, vol. 115, no. 1, pp. 521–526.
25. Golovko A.K., Kamyarov V.F., Ogorodnikov V.D. Vysokomolekulyarnye geteroatomnye komponenty neftey Timano-Pechorskogo neftegazonosnogo basseyna [High-molecular heteroatomic components of oils of the Timan-Pechora oil and gas basin]. *Geologiya i geofizika*, 2012, vol. 53, no. 12, pp. 1786–1795.
26. Dmitriev D.E., Golovko A.K. *Svidetelstvo o gosudarstvennoy registratsii programmy dlya EVM QMR* [Certificate of state registration of the QMR computer program]. No. 2010612415, 2010.
27. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Fiodorova T.I. Nitrogen bases of resins in bituminous oil from the ashalchinskoye deposit of republic of Tatartstan and their transformation. *Chemistry for Sustainable Development*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 246–251. In Rus.
28. Smith D.F., Klein G.C., Yen A.T., Squicciarini M.P., Rodgers R.P., Marshall A.G. Crude oil polar chemical composition derived from FT-ICR mass spectrometry accounts for asphaltene inhibitor specificity. *Energy & Fuels*, 2008, vol. 22, no. 5, pp. 3112–3117.
29. Husenova B.A., Bekhmetova E.A., Gafarova N.F. Study of acidic oxygen-containing and nitrogeous compounds isolated from 150–350°C fraction of deep-water Gunashli oil field. *Azerbaijan oil industry*, 2020, no. 10, pp. 51–53. In Rus.
30. Belinskaya N.S., Ivashkina E.N., Oreshina A.A., Vumyatnin E.K., Arkenova S.B., Afanasyeva D.A., Krivtsova N.I., Kaliev T.A. Regularities of chemical transformations in hydrotreating of vacuum gas oil derived from Kazakhstan oil. *CHEMREACTOR-24: Collection of abstracts XXIV International Conference on Chemical Reactors*. Novosibirsk, Federal Research Center Boreskov Institute of Catalysis Publ., 2021. pp. 281–282.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Екатерина Романовна Буцыкина, аспирант отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина 30. erk3@tpu.ru

Наталья Николаевна Герасимова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4. dm@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5772-4531>

Екатерина Андреевна Шалева, магистрант отделения Национального исследовательского Томского государственного университета, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36. vshalea43@gmail.com.

Надежда Игоревна Кривцова, кандидат технических наук, доцент отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета, Россия 634050, г. Томск, пр. Ленина 30. krivtcova@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7093-7654>

Поступила в редакцию: 03.05.2023

Поступила после рецензирования: 22.05.2023

Принята к публикации: 08.11.2023

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ekaterina R. Butsykina, Postgraduate Student, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian federation. erk3@tpu.ru

Natalia N. Gerasimova, Cand. Sc., Senior Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskyy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation. dm@ipc.tsc.ru; <https://orcid.org/0000-0002-5772-4531>

Ekaterina A. Shaleva, Master Student, National Research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. vshalea43@gmail.com

Nadezhda I. Krivtsova, Cand. Sc., Lecturer, National Research Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation. krivtcova@tpu.ru; <https://orcid.org/0000-0002-7093-7654>

Received: 03.05.2023

Revised: 22.05.2023

Accepted: 08.11.2023