

УДК 665.64:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4265

Изменения состава и строения азотистых оснований смолистых компонентов тяжелой нефти Нурлатского месторождения в процессе термического разложения

Н.Н. Герасимова[✉], Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин

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

✉ dm@ipc.tsc.ru

Аннотация

Актуальность работы обусловлена необходимостью получения информации о воздействии термической обработки на состав и структуру азотистых оснований смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Нурлатское (Республика Татарстан) для решения проблем, связанных с их негативным влиянием на процессы нефтепереработки. **Цель:** охарактеризовать состав азоторганических оснований, выделенных из смол битуминозной нефти Нурлатского месторождения, и продуктов их терморекинга. **Методы:** комплексообразование, экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография, потенциометрическое титрование, ¹H ЯМР спектроскопия, структурно-групповой анализ, хроматомасс-спектрометрия. **Результаты.** На основании сравнительного изучения состава и структуры азотистых оснований исходных и термолитованных смол битуминозной нефти Нурлатского месторождения установлено, что в обоих случаях в их составе присутствуют высоко- и низкомолекулярные азотистые основания, среди которых доминируют высокомолекулярные соединения, осаждаемые хлористым водородом. В результате термического воздействия количество таких оснований возрастает за счет увеличения в их составе доли соединений с более короткими алкильными заместителями. С использованием метода структурно-группового анализа показано, что основными направлениями термических превращений высоко- и низкомолекулярных оснований смол нурлатской нефти являются деструкция алкильных заместителей и циклизация укороченных алкильных цепей с образованием нафтеновых колец. Среди низкомолекулярных азотистых оснований исходных смол и термолита идентифицированы близкие по молекулярно-массовому распределению алкилзамещенные хинолины, бензохинолины, азапирены, тиофенохинолины и бензотиофенохинолины. В процессе термолита смол в составе идентифицированных оснований возрастает относительное содержание низкомолекулярных гомологов, а среди одноименных гомологов – доля структур с пониженной хроматографической подвижностью, обусловленной снижением степени пространственного экранирования атома азота.

Ключевые слова: смолы, азотистые основания, термолит, состав, структура.

Благодарности: Авторы выражают благодарность кандидату химических наук, старшему научному сотруднику Огородникову Владимиру Даниловичу за подготовку образцов к ПМР анализу, кандидату химических наук, старшему научному сотруднику лаборатории природных превращений нефти ИХН СО РАН Кадычагову Петру Борисовичу за регистрацию хроматомасс-спектров, ведущему инженеру лаборатории физико-химических методов исследования ИХН СО РАН Томсон Галине Александровне за определение элементного состава образцов.

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

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования ТНЦ СО РАН (приборы: ЯМР–Фурье AVANCE AV 400, Bruker).

Для цитирования: Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Изменения состава и строения азотистых оснований смолистых компонентов тяжелой нефти Нурлатского месторождения в процессе термического разложения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2023. – Т. 334. – № 11. – С. 187–197. DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4265

UDC 665.64:547.83
DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4265

Changes in composition and structure of nitrogenous bases of resin components of heavy oil from the Nurlatskoe oilfield in the course of thermal decomposition

N.N. Gerasimova✉, T.A. Sagachenko, R.S. Min

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

✉ dm@ipc.tsc.ru

Abstract

The relevance. The need to obtain information on heat treatment effect on composition and structure of nitrogenous bases of resin components of heavy oil from the Nurlatskoe field (Republic of Tatarstan) to solve the problems associated with their negative impact on oil refining. **The aim.** To characterize the composition of nitrogenous organic bases, isolated from the resins of bituminous oil of the Nurlatskoe field, and the products of their thermal cracking. **Methods.** Complex formation, extraction, liquid adsorption chromatography, potentiometric titration, ¹H NMR spectroscopy, structural group analysis, combined gas chromatography-mass spectrometry. **Results.** Based on a comparative study of the composition and structure of nitrogenous bases of the initial and thermally treated resins of the bituminous oil from the Nurlatskoe field, the authors found out that they both contain high- and low-molecular nitrogenous bases with predominance of high-molecular compounds precipitated by hydrogen chloride. As a result of thermal exposure, the number of such bases increases due to an increase in the proportion of compounds with shorter alkyl substituents in their composition. The method of structural group analysis was used to show that the main directions of thermal transformations of high- and low-molecular bases of resins in Nurlatskoe oil are destruction of alkyl substituents and cyclization of shortened alkyl chains with formation of naphthenic rings. Among the lowest molecular weight bases of the initial resins and thermolysate the authors have identified alkyl-substituted quinolines, benzoquinolines, azapyrenes, thiophenoquinolines, and benzothiophenoquinolines with similar molecular weight distributions. During the thermolysis of resins, the relative content of low molecular weight homologues in the identified nitrogenous bases increases. The share of structures with reduced chromatographic mobility caused by a decrease in the degree of spatial screening of a nitrogen atom increases among similar homologues.

Keywords: resins, nitrogen-containing bases, thermolysis, composition, structure.

Acknowledgements: The authors express their gratitude to Cand. Sc. Vladimir D. Ogorodnikov, Senior Researcher of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of IPC SB RAS, for preparing samples for PMR analysis. The authors are grateful to Cand. Sc., Petr B. Kadychagov, Senior Researcher of the Laboratory of Natural Oil Transformations of IPC SB RAS, for registration of GC/MS spectra. The authors thank Galina A. Thomson, Lead Engineer of the Laboratory of Physicochemical Methods of Analysis of IPC SB RAS, for determining the elemental composition of the samples.

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

The studies were carried out using the equipment of the Center for Collective Use of the TSC SB RAS (instruments: Bruker AVANCE AV400 Fourier NMR Spectrometer).

For citation: Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Changes in composition and structure of nitrogenous bases of resin components of heavy oil from the Nurlatskoe oilfield in the course of thermal decomposition. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2023, vol. 334, no. 11, pp. 187–197. DOI: 10.18799/24131830/2023/11/4265

Введение

Снижение в России прироста запасов легких и средних нефтей вызывает необходимость вовлечения в добычу и переработку нетрадиционных видов углеводородного сырья, в частности тяжелых нефтей. В составе таких нефтей более 30 % приходится на смолистые вещества, в структуре которых содержится до 90 % гетероатомных соединений (азот-, серо-, кислородорганических) исходной

нефти [1]. Для рационального использования тяжелых нефтей необходима модернизация существующих базовых технологий нефтепереработки и создание новых эффективных технических решений. Оба подхода требуют знаний о химической природе смолистых компонентов тяжелого углеводородного сырья и их поведении в процессах его облагораживания. Особый интерес представляет информация о строении азотистых оснований (АО) ис-

ходных смол и направленности их превращений под воздействием температуры. Наличие этих соединений оказывает отрицательное влияние на каталитические процессы переработки нефтяного сырья, ускоряет износ технологического оборудования, снижает эксплуатационные показатели товарных нефтепродуктов, представляет опасность для окружающей среды [2–9]. Нетрадиционные нефти по своим характеристикам отличаются не только от обычных нефтей но и друг от друга. Поэтому одним из условий создания эффективных процессов их переработки является накопление информации о составе, структурной организации и термической стабильности АО смолистых компонентов тяжелых нефтей конкретных месторождений.

Ранее нами изучены состав и строение АО смолистых компонентов тяжелых палеозойских нефтей месторождений Усинское (Тимано-Печорская НПП) и Ашальчинское (Волго-Уральская НПП), различающихся по технологическим характеристикам, и выявлены общие направления их термических преобразований [10, 11]. Установлено, что в процессе термолиза усредненные молекулы АО исследуемых смол становятся более компактными за счет уменьшения в их структуре числа нафтеновых колец и парафиновых атомов углерода. При этом размеры ароматических ядер меняются незначительно. Отмечено, что азотсодержащие ароматические циклы устойчивы к термическому воздействию, что обуславливает низкую эффективность термических процессов деазотирования АО тяжелого нефтяного сырья [3, 8].

Предлагаемая работа посвящена сравнительной характеристике АО исходных и термолизированных смол тяжелой палеозойской нефти Нурлатского месторождения, отличительной особенностью которой является более высокое содержание смол, серы и азота и более низкое относительное содержание АО в составе азотистых соединений [12].

Экспериментальная часть

В работе исследованы смолистые компоненты нурлатской нефти, отобранной из девонских отложений палеозойского комплекса Волго-Уральской НПП. По технологическим критериям она является битуминозной ($\rho=0,964 \text{ кг/м}^3$) и особо высокосернистой ($S=4,70 \text{ \% мас.}$) [13], содержит 11,09 % мас. асфальтенов, 25,04 % мас. смолистых веществ, 0,73 мас. % общего ($N_{\text{общ.}}$) и 0,07 % мас. основного ($N_{\text{осн.}}$) азота. На долю основного азота ($N_{\text{осн.}}/N_{\text{общ.}} \cdot 100$) в данном образце нурлатской нефти приходится лишь 9,6 % отн., в то время как в усинской и ашальчинской нефтях относительное содержание $N_{\text{осн.}}$ составляет 29,7 и 17,9 % отн. соответственно [12]. В смолах нурлатской нефти концентрируется 71,5 % отн. $N_{\text{осн.}}$ нефти.

Исходные смолы выделяли из деасфальтенизированной нефти методом колоночной адсорбционной хроматографии на силикагеле АСК, используя для их десорбции смесь этанола с бензолом (1:1 по объему), после предварительного элюирования масел смесью н-гексана с бензолом в объемном соотношении 7:3 [14].

Термическое разложение смол проводили в стационарном автоклаве в атмосфере азота при температуре 450 °С в течение 30 мин [10]. Конверсия исходного образца сопровождается образованием газов (1,44 %), соединений, растворимых в хлороформе (термолизат, 87,32 %), и нерастворимого коксоподобного остатка (11,21 %). Термолизат деасфальтенизировали аналогично исходной нефти.

АО выделяли из исходных смол и деасфальтенизированного термолизата по схеме, включающей стадии осаждения высокомолекулярных АО газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей высокомолекулярных АО с помощью диэтиламина (К-2), экстракции низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) и разделения высокомолекулярных АО концентратов (К-1) на соединения, растворимые и нерастворимые в горячем н-гексане (К-1гр и К-1грн соответственно) [15]. Установлено, что высокомолекулярные АО концентратов К-2 отличаются от АО концентратов К-1 более развитым алифатическим обрамлением, а АО концентратов К-1гр отличаются от АО концентратов К-1грн меньшей молекулярной массой. Предварительная деасфальтенизация термолизата способствует снижению его вязкости и, как следствие, более полному извлечению оснований из мальтенов, а их дифференцирование по молекулярной массе и структурному признаку в процессе выделения облегчают задачу последующего изучения состава и строения АО.

Молекулярные массы (ММ) измеряли методом криоскопии в бензоле [14].

Элементный состав концентратов определяли на автоматическом анализаторе CHSN «Vario EL Cube». Абсолютная погрешность анализа для каждого определяемого элемента не превышала $\pm 0,1 \text{ \%}$. Содержание О рассчитывали по разности между 100 % и содержанием элементов С, Н, N, S.

Содержание $N_{\text{осн.}}$ определяли методом неводного потенциометрического титрования [16].

Спектры ^1H ЯМР снимали на спектрометре ЯМР-Фурье «AVANCE AV 400» фирмы «Bruker», используя в качестве растворителя CDCl_3 , а в качестве стандарта – тетраметилсилан.

Для характеристики образцов К-1грн, К-1гр, К-2 и К-3 использовали метод структурно-группового анализа (СГА), в основу которого положены измеренные значения средних ММ концентратов АО, данные элементного анализа и сведения о распределении

протонов в различных структурных фрагментах их молекул, установленные с помощью ^1H ЯМР спектроскопии [17–20]. Расчет средних структурных параметров молекул АО проводили по программе, зарегистрированной в Роспатенте (Russian Federal Service for Intellectual Property) [21]. Рассчитаны: число структурных блоков в усредненной молекуле (m_a); общее число (K_o^*), число ароматических (K_a^*) и нафтеновых (K_n^*) циклов в структурном блоке; количество атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_n^*) структурного блока; количество алифатических атомов углерода, находящихся в α -положении к ароматическим ядрам (C_a^*) и количество атомов углерода в не связанных с ароматическими ядрами терминальных метильных группах (C_y^*) [17, 18].

Хроматомасс-спектрометрический (ГХ–МС) анализ образцов К-1гр и К-3 выполнен на магнитном хроматомасс-спектрометре *DFS* фирмы «*Thermo Scientific*». Условия получения спектров, их обработки и подходы к идентификации соединений подробно описаны в [15].

Результаты и их обсуждение

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, смолы нурлатской нефти характеризуются достаточно высокой ММ и обогащены гетероатомами относительно нефти. Так, доля серы в их составе составляет 32,2 %, доля $N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{осн}}$ – 30,9 и 71,5 % соответственно. Термолизат, образующийся в результате конверсии смол, отличается от исходного образца меньшим значением ММ и меньшим содержанием S, O, $N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{осн}}$ (табл. 1). Термолизат представляет собой сложный по составу объект, включающий вторичные асфальтены (22,74 %), смолы (27,49 %) и масла (49,77 %). Смолы термолизата, по сравнению с исходными, характеризуются большими значениями ММ, меньшим содержанием S и O и повышенным содержанием $N_{\text{общ}}$ и $N_{\text{осн}}$. Образование вторичных асфальтенов и масел и особенности физико-химических параметров вторичных смол, вероятнее всего, обусловлены участием исходных смол в реакциях крекинга и конденсации, протекающих при температурном воздействии [22–29]. Более низкие значения параметра H/C для всех компонентов термолизата (ас-

фальтенов, смол, масел), по сравнению с исходными смолами, свидетельствуют, что одним из направлений термического преобразования смол является деструкция алкильных заместителей.

Из сопоставления результатов выделения АО видно (табл. 2), что суммарный выход соединений из исходных смол (10,4 % мас.) и из термолизата (10,2 % мас.) практически одинаков. В обоих случаях в составе выделенных соединений доминируют высокомолекулярные АО концентратов К-1, однако в термолизате их количество выше, чем в исходных смолах. Иная тенденция наблюдается для выхода высокомолекулярных АО концентратов К-2. В составе АО исходных смол их содержание в 3,3 раза выше, чем в составе АО термолизата. Наименьшими количествами в обоих образцах характеризуются низкомолекулярные основания концентратов К-3. При этом различия между их выходами незначительны.

Анализ данных фракционирования высокомолекулярных АО концентратов К-1 по растворимости в н-гексане позволил установить, что в составе АО, выделяемых из термолизатов, содержание гексанорастворимых соединений выше (69,1 %), чем в составе АО, выделяемых из исходных смол (31,1 %) (табл. 2). Хотя в обоих случаях средние ММ соединений фракций К-1гр существенно ниже ММ соединений, нерастворимых в н-гексане, значения ММ соединений К-1гр термолизата заметно ниже значений ММ соединений К-1гр исходных смол. Значения ММ высокомолекулярных оснований К-1грр обоих образцов различаются незначительно.

Выявленные различия в содержании высокомолекулярных АО К-1 и К-2, а также фракций К-1гр и К-1грр в исходных смолах и термолизате могут быть связаны с особенностями строения соединений К-2 исходных смол, в частности, с наличием в их структуре развитого алкильного замещения [15]. Термическая деструкция алкильных цепей сопровождается образованием соединений с повышенной ароматичностью, которые осаждаются в виде нерастворимых в углеводородной среде комплексов с хлористым водородом. При экстракционном разделении концентрата К-1 термолизата эти соединения переходят во фракцию К-1гр.

Таблица 1. Характеристика смолистых веществ нурлатской нефти и продуктов их термолиза

Table 1. Characteristics of resin substances of Nurlatskoye oil and products of their thermolysis

Образец Sample	ММ, а.е.м. a.m.u.	Содержание, % мас./Content, wt %						
		$N_{\text{общ}}$	$N_{\text{осн}}$	S	C	H	O	H/C
Смолы исходные/Initial resins	680	0,90	0,20	6,05	77,76	9,80	5,49	1,51
Термолизат смол, в том числе: Thermolysate of resins, including:	649	0,89	0,14	5,60	81,81	9,52	2,13	1,40
Асфальтены/Asphaltenes	860	1,63	0,17	5,67	80,11	7,53	5,06	1,13
Смолы/Resins	817	1,23	0,20	5,07	79,51	9,64	4,55	1,46
Масла/Oil components	460	0,38	0,03	5,53	82,83	9,77	0,97	1,42

Увеличение в результате термической обработки количества сравнительно низкомолекулярных слабоалкилированных оснований К-1гр в составе АО концентратов К-1 показано нами ранее и для смол тяжелых нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений. Так, для АО К-1гр смол усинской нефти эти значения возрастают от 48,1 до 52,6 %, для АО К-1гр смол ашальчинской нефти – от 17,7 до 36,5 % [10, 11].

Степень извлечения $N_{осн.}$ из исходных смол нурлатской нефти составляет 48,0 % отн. Это значение ниже, чем степень извлечения АО из ранее исследованных смол усинской и ашальчинской нефтей (85,7 и 77,9 % отн.) [10, 11]. Однако степень извлечения $N_{осн.}$ из термолизата смол нурлатской нефти выше (67,5 % отн.), а из термолизатов смол указанных нефтей ниже (57,1 и 69,5 % отн.), чем из соответствующих исходных образцов. Совокупность этих данных может свидетельствовать об особенностях химической природы АО смол нурлатской нефти.

Об основных направлениях термических превращений АО смолистых компонентов можно сделать вывод из сравнительного анализа структурно-

групповых характеристик концентратов высоко- и низкомолекулярных соединений, выделенных из исходных смол и термолизата. Как следует из данных, представленных в табл. 3, усредненные молекулы оснований К-1гр исходных смол и термолизата построены из равного количества структурных блоков ($m_a=2,81$ и $2,79$). Однако средний структурный блок оснований К-1гр термолизата, сходный со средним структурным блоком оснований К-1гр исходных смол по числу ароматических циклов ($K_a^*=3,16$ и $3,19$ для К-1гр термолизата и смол соответственно), содержит существенно большее количество нафтеновых циклов ($K_n^*=4,46$ против $2,60$) и меньшее количество парафиновых углеродных атомов ($C_n=1,55$ против $7,59$).

При этом расположение ароматического ядра в нафтоароматической системе сохраняется, а строение её алкильных заместителей меняется.

В обоих случаях ароматические ядра находятся в центре полициклических образований, на что указывают значения $C_a^*>4$ ($5,01$ и $5,03$ для оснований К-1гр термолизата и смол соответственно) [17, 18].

Таблица 2. Характеристика азотистых оснований исходных смол и термолизата

Table 2. Characteristics of nitrogen-containing bases of initial resins and thermolysate

Образец Sample	ММ, а.е.м. a.m.u.	Массовая доля Mass content, %	Содержание, % мас./Content, wt %					
			$N_{общ.}$	$N_{осн.}$	S	C	H	O
Исходные смолы/Initial resins								
K-1/C-1	1045	7,03	1,86	0,80	6,63	77,18	8,07	6,26
K-1гр/C-1h-s	456	2,19	2,16	1,63	7,05	76,67	8,65	5,47
K-1гр/C-1h-ins	1312	4,84	1,74	0,42	5,62	77,41	7,81	7,42
K-2/C-2	792	2,41	2,12	1,06	6,48	77,24	7,78	6,38
K-3/C-3	391	0,94	1,96	1,50	7,03	73,89	8,94	8,18
Термолизат/Thermolysate								
K-1/C-1	643	8,72*	1,73	0,83	4,92	79,95	8,12	5,28
K-1гр/C-1h-s	341	6,02*	2,06	0,94	4,37	79,81	8,34	5,42
K-1гр/C-1h-ins	1318	2,70*	1,40	0,58	6,14	80,27	7,62	4,57
K-2/C-2	441	0,73*	2,47	1,24	5,26	76,82	8,16	7,29
K-3/C-3	324	0,73*	2,34	1,79	4,98	76,5	8,83	7,35

* – массовая доля в термолизате/mass fraction in thermolysate.

Таблица 3. Расчетные структурные параметры азотистых оснований исходных смол и термолизата

Table 3. Calculated structural parameters of nitrogenous bases of initial resins and thermolysate

Параметры Parameters	Исходные смолы/Initial resins				Термолизат/Thermolysate			
	K-1гр/C-1h-ins	K-1гр/C-1h-s	K-2/C-2	K-3/C-3	K-1гр/C-1h-ins	K-1гр/C-1h-s	K-2/C-2	K-3/C-3
m_a	2,81	1,32	1,91	1,20	2,79	1,21	1,34	1,02
K_o^*	5,79	4,42	4,07	3,19	7,62	4,49	4,75	4,89
K_a^*	3,19	1,70	2,52	1,46	3,16	1,48	1,74	1,05
K_n^*	2,60	2,72	1,55	1,73	4,46	3,01	3,01	3,84
C*	30,13	22,01	26,66	20,08	31,66	18,72	21,03	20,26
C_n^*	7,59	4,25	10,92	7,46	1,55	1,15	1,79	1,55
C_a^*	5,03	3,74	4,44	3,60	5,01	3,55	3,75	3,55
C_r^*	1,70	1,58	1,99	2,12	1,55	1,15	1,45	1,55
N*	0,58	0,53	0,63	0,46	0,47	0,41	0,58	0,53
S*	0,82	0,76	0,84	0,72	0,91	0,39	0,54	0,49
O*	2,16	1,18	1,39	1,67	1,35	0,96	1,50	1,46

В среднем структурном блоке оснований К-1гр исходных смол алкильные заместители представлены главным образом двумя ($C_{\gamma}^*=1,70$) относительно длинными алкильными цепями ($C_{\pi}^*=7,59$), а в среднем структурном блоке одноименных оснований термолизата алкильные заместители представлены только одной–двумя метильными группами ($C_{\pi}=C_{\gamma}^*=1,55$). Можно предположить, что 6 парафиновых углеродных атомов среднего структурного блока оснований К-1гр исходных смол приняли участие в циклизации алкильных цепей с образованием нафтеновых колец.

По сравнению с усредненными молекулами соединений К-1гр усредненные молекулы соединений К-1гр построены из меньшего количества структурных блоков, число которых в процессе термолиза уменьшается незначительно ($m_a=1,32$ и $1,21$). Средние структурные блоки гексанорастворимых оснований исходных смол и термолизата близки по содержанию ароматических (K_a^*) и нафтеновых колец (K_n^*), но существенно различаются по числу атомов углерода в парафиновых фрагментах (C_{π}^*) и по их структуре. В структурном блоке усредненной молекулы оснований К-1гр исходных смол они представлены одним–двумя ($C_{\gamma}^*=1,58$) относительно длинными ($C_{\pi}^*=4,25$) алкильными заместителями, а в среднем структурном блоке молекул К-1гр термолизата – только одним ($C_{\gamma}^*=C_{\pi}^*=1,15$) метильным заместителем. Особенностью средних структурных блоков молекул К-1гр исходных смол и термолизата является также строение их нафтоароматической системы, в которой, в отличие от средних структурных блоков соединений К-1гр, ароматическое ядро занимает крайнее положение ($C_a^*<4$).

Следует отметить также, что в процессе термолиза в среднем структурном блоке молекулы К-1гр смол заметно снижается содержание серы. Более низкое число атомов серы в среднем структурном блоке гексанорастворимых оснований термолизата ($S^*=0,39$ против $0,76$ %) дает основание предполагать, что часть этих атомов образует сульфидные мостики между периферийными фрагментами и азотсодержащим ядром средних структурных блоков К-1гр оснований исходных смол. О наличии таких мостиков в молекулах смол сообщается в [25–28]. Малая изменчивость при термоллизе числа атомов азота и кислорода в составе среднего структурного блока молекул К-1гр исходных смол, вероятнее всего, обусловлена присутствием этих атомов в составе термостабильных гетероциклов.

Высокомолекулярные АО концентратов К-2, выделенные из исходных смол, состоят из двучлочных молекул ($m_a=1,91$) (табл. 3). Согласно расчетным данным, в каждом блоке сконденсировано два–три ароматических ($K_a^*=2,52$) и один–два нафтеновых ($K_n^*=1,55$) кольца. Ароматические кольца

расположены в центре полициклической системы среднего структурного блока на что указывает значение C_a^* больше 4 (4,44). В алкильных заместителях такого структурного блока содержится одиннадцать ($C_{\pi}^*=10,92$) углеродных атомов, из которых два ($C_{\gamma}^*=1,99$) входят в состав метильных групп.

Усредненные молекулы К-2 термолизата отличаются меньшим числом структурных блоков ($m_a=1,34$), в составе которых ниже содержание ароматических колец ($K_a^*=1,74$) и число атомов углерода в парафиновых фрагментах ($C_{\pi}^*=1,79$), но выше количество нафтеновых циклов ($K_n^*=3,01$). Снижение значений параметров m_a и K_a^* может быть обусловлено разрывом связей С–S и С–С в алкильных заместителях ароматических ядер и мостиках, связывающих структурные блоки в усредненных молекулах оснований К-2 исходных смол [25, 28]. О разрушении мостиковых сульфидных связей свидетельствует более низкое число атомов серы в структурных блоках усредненных молекул соединений К-2 термолизата (табл. 3). Различия в значениях структурных параметров C_{π}^* и K_n^* , вероятнее всего, обусловлены протеканием реакций крекинга парафиновых заместителей и циклизацией укороченных алкильных цепей с образованием нафтеновых колец [25, 28].

Следует отметить, что среднее число парафиновых атомов углерода в структурном блоке усредненных молекул оснований К-2 термолизата ненамного превышает число метильных групп, не примыкающих к ароматическому ядру ($C_{\gamma}^*=1,45$). Следовательно, главными алкильными заместителями в таком среднем структурном блоке являются метильные группы.

Наблюдается сходство средних структурных характеристик соединений концентратов К-2 и К-1гр термолизата. Это проявляется, в частности, в близких значениях параметров: m_a (1,34 и 1,21), K_o^* (4,75 и 4,49), K_a^* (1,74 и 1,48) и K_n^* (3,01 и 3,01). В обоих случаях величина C_a^* меньше 4 (3,75 и 3,55) свидетельствует о крайнем расположении ароматических ядер в нафтоароматических фрагментах структурных блоков. Можно предположить, что основания К-2 смол являются источником не только соединений К-2 термолизата, но и, частично, соединений К-1гр.

Направления термических преобразований низкомолекулярных оснований К-3 исходных смол сходны с направлениями термолиза их высокомолекулярных оснований К-1гр и К-2. Усредненные молекулы соединений К-3 термолизата отличаются от усредненных молекул К-3 исходных смол меньшим числом структурных блоков ($m_a=1,02$ против 1,20), в составе которых ниже количество ароматических колец ($K_a^*=1,05$ против 1,46) и число парафиновых атомов углерода ($C_{\pi}^*=1,55$ против 7,46) и

выше количество нафтеновых циклов ($K_n^*=3,84$ против 1,73) (табл. 3). Число атомов углерода, непосредственно связанных с ароматическим ядром средних структурных блоков молекул низкомолекулярных оснований смол и термолизата, меньше четырех ($C_a^*=3,60$ и 3,55). Это указывает, что строение нафтоароматической системы – крайнее расположение ароматического ядра – сохраняется. Число терминальных метильных групп, не связанных с ароматическим ядром (C_γ^*), уменьшается с 2,12 до 1,55, что свидетельствует о снижении в алкильном обрамлении нафтоароматической системы доли длинных алкильных заместителей с линейной цепью или малоразветвленных алкильных заместителей. Равенство значений параметров C_n^* и C_γ^* для среднего структурного блока молекул оснований К-3 термолизата говорит о наличии в его составе только одного–двух метильных заместителей.

В соответствии с результатами элементного анализа все концентраты АО содержат гибридные соединения, включающие, наряду с атомами азота, атомы серы и кислорода (табл. 2, 3). В результате термического воздействия во всех образцах значительно снижается концентрация азота и более заметно – концентрация серы и кислорода. Такое различие может быть связано с тем, что азот включен главным образом в ароматические гетероциклы, а сера и кислород могут содержаться не только в гетероциклах, но и в составе углеводородных мостиков, соединяющих отдельные фрагменты молекул [25–28]. Такие мостиковые связи способны разрушаться при термическом воздействии.

ГХ-МС анализ АО концентратов К-1гр и К-3 исходных смол и термолизата позволил получить информацию об их составе и структуре на молекулярном уровне. Установлено, что все исследованные образцы представлены близкими по молекулярно-массовому распределению алкилзамещенными хинолинами, бензохинолинами, азапиренами, тиофенохинолинами и бензотиофенохинолинами (табл. 4). Однако при сходстве качественного состава АО одноименных концентратов исходных смол и термолизата наблюдаются изменения в их распределении.

Сопоставление масс-хроматограмм соответствующих соединений показало, что в процессе термолиза смол в составе АО концентратов К-1гр и К-3 возрастает относительное содержание низкомолекулярных гомологов, а среди одноименных гомологов возрастает доля структур с пониженной хроматографической подвижностью.

Таблица 4. Молекулярный состав азотистых оснований исходных смол и термолизата

Table 4. Molecular composition of nitrogenous bases of initial resins and thermolysate

Соединения Compounds	Смолы исходные Initial resins		Термолизат Thermolysate	
	К-1гр C-1h-s	К-3 C-3	К-1гр C-1h-s	К-3 C-3
Алкилхинолины Alkylquinolines	C ₅ –C ₉	C ₄ –C ₇	C ₂ –C ₉	C ₄ –C ₉
Алкилбензохинолины Alkylbenzoquinolines	C ₁ –C ₉	C ₂ –C ₈	C ₂ –C ₉	C ₃ –C ₄
Алкилазапирены Alkylasapyrenes	C ₂ –C ₅	C ₂ –C ₃	C ₃ –C ₆	C ₂ –C ₅
Алкилтиофенохинолины Alkylthiophenoquinolines	C ₁ –C ₉	C ₂ –C ₅	C ₂ –C ₇	C ₃ –C ₆
Алкилбензотиофенохинолины Alkylbenzothiophenoquinolines	C ₁ –C ₈	C ₂ –C ₇	C ₁ –C ₈	C ₁ –C ₄

В качестве примера на рис. 1 приведены масс-хроматограммы алкилхинолинов, идентифицированных в составе К-1гр исходных смол и термолизата, из которого видно, что в результате термолиза в их составе образуются соединения с более короткими алкильными заместителями (C₂–C₄ хинолины) и увеличивается суммарное содержание C₅–C₆ хинолинов. При этом среди одноименных гомологов возрастает доля наиболее удерживаемых изомеров.

Так, в составе C₅ хинолинов термолизата идентифицированы 8-этил-триметилхинолины (Пик Б, рис. 1, б), отсутствующие в составе АО К-1гр исходных смол, где они представлены главным образом 3-этил-триметилхинолинами (Пик А, рис. 1, а) [29, 30]. Масс-спектры идентифицированных изомеров приведены на рис. 2.

Выявленные изменения в молекулярно-массовом распределении идентифицированных оснований, вероятнее всего, связаны с разрывом С–С-связей боковых цепей в структуре АО в процессе термического воздействия и, как следствие, с образованием соединений с меньшей степенью пространственного экранирования атома азота. Нельзя исключать также, что в составе АО смол часть этих соединений присутствует в связанном виде, в частности, через углеводородные и сульфидные мостики, и высвобождается при термической деструкции смол.

Следует отметить, что состав низкомолекулярных АО исходных смол нурлатской нефти и их термолизата практически не отличается от состава АО одноименных продуктов битуминозных нефтей Усинского и Ашальчинского месторождений [10, 11].

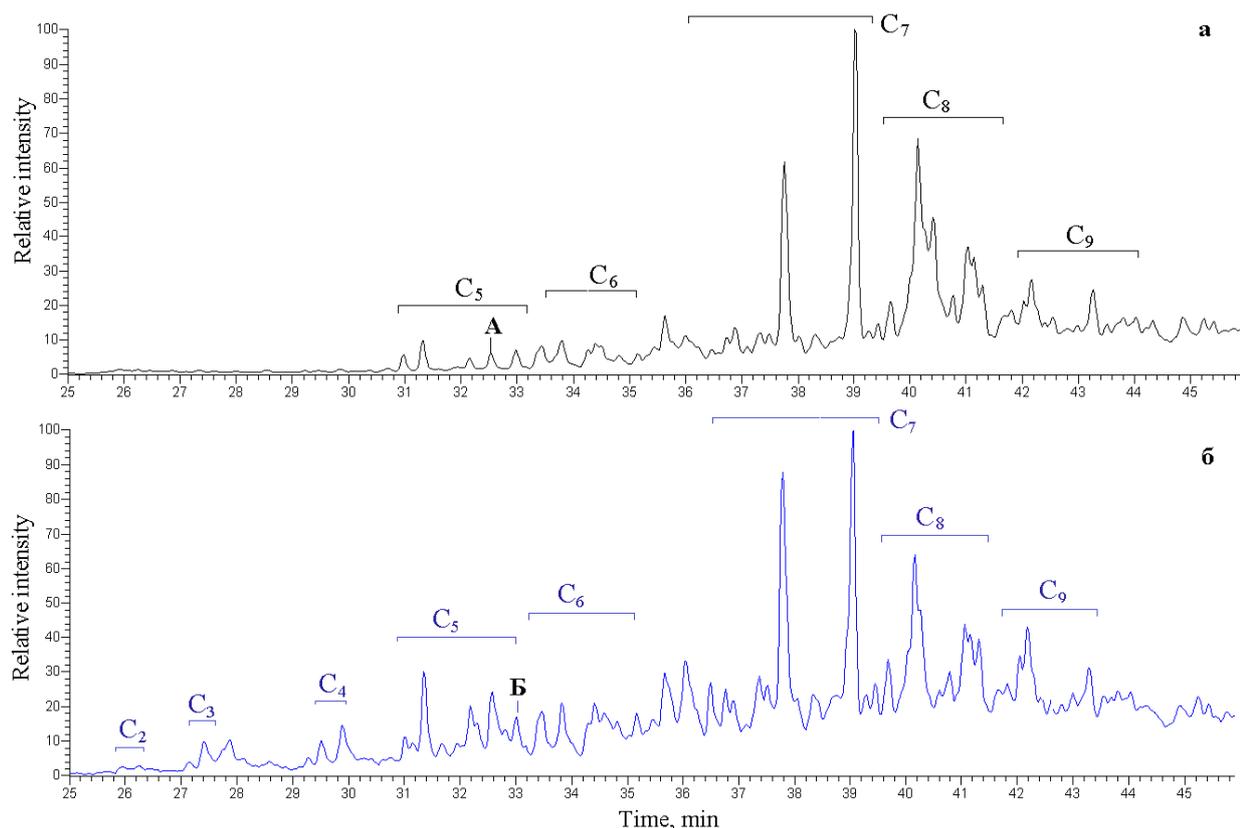


Рис. 1. Масс-хроматограммы алкилхинолинов К-1гр исходных смол (а) и термолизата (б) по m/z 157(C₂)+171(C₃)+185(C₄)+199(C₅)+213(C₆)+227(C₇)+241(C₈)+255(C₉)
Fig. 1. Mass chromatograms of alkylquinolines of hexane soluble concentrate-1of initial resins (a) and thermolysate (б) at m/z 157(C₂)+171(C₃)+185(C₄)+199(C₅)+213(C₆)+227(C₇)+241(C₈)+255(C₉)

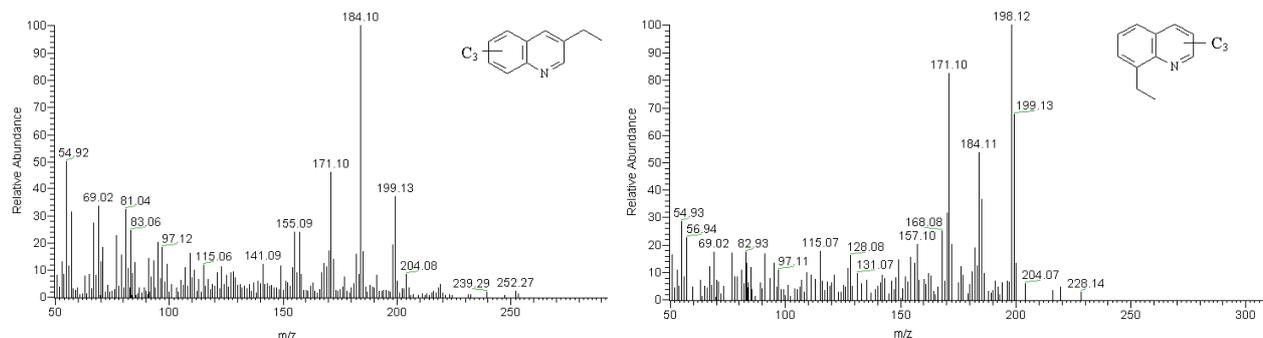


Рис. 2. Масс-спектры 3-этил-триметилхинолина (Пик А, рис. 1, а) и 8-этил-триметилхинолина (Пик Б, рис. 1, б), идентифицированных в составе C₅ хинолинов К-1гр исходных и термолизированных смол по $m/z=199$
Fig. 2. Mass spectra of 3-ethyl-trimethylquinoline (Peak A, Fig. 1, a) and 8-ethyl-trimethylquinoline (Peak B, Fig. 1, b) identified in the composition of C₅ quinolines of hexane soluble concentrate-1 of initial and thermolyzed resins at $m/z=199$

Закключение

В результате сравнительного исследования АО, выделенных из исходных смол битуминозной нефти Нурлатского месторождения и продуктов их термолиза, установлено, что в составе обоих образцов они представлены высоко- и низкомолекулярными основаниями.

Большую часть извлеченных оснований составляют высокомолекулярные соединения, осаждае-

мые хлористым водородом, количество которых в термолизате выше, чем в исходных смолах, за счет более высокого содержания гексанорастворимых соединений. Содержание высокомолекулярных АО с развитым алкильным обрамлением в термолизате ниже, чем в исходных смолах. Такие различия могут быть связаны с термической деструкцией их алкильных цепей, сопровождающейся образованием соединений с повышенной ароматичностью,

которые осаждаются в виде нерастворимых в углеводородной среде комплексов с хлористым водородом и при экстракционном разделении переходят во фракцию гексанорастворимых оснований.

Наиболее высокомолекулярные гексанонерастворимые основания исходных смол и термолизата близки по молекулярным массам, но при этом различаются по структурно-групповым параметрам структурных блоков усредненных молекул. Средний структурный блок молекул АО термолизата содержит большее количество нафтеновых циклов и меньшее количество парафиновых атомов углерода, которые входят в состав только одной–двух метильных групп. Для гексанорастворимых оснований, высокомолекулярных оснований с развитым алкильным обрамлением и низкомолекулярных оснований исходных смол наблюдаются общие направления термических преобразований. Одноименные основания термолизата характеризуются меньшими значениями молекулярных масс, их усредненные молекулы отличаются меньшим числом структурных блоков, в составе которых ниже число ароматических колец и парафиновых атомов углерода, но выше число нафтеновых циклов. Выявленные изменения в структурах АО смол могут

быть связаны с крекингом алкильных фрагментов молекул и циклизацией алкильных цепей с образованием нафтеновых циклов.

По данным ГХ-МС в составе низкомолекулярных АО исходных смол и термолизата присутствуют близкие по молекулярно-массовому распределению алкилзамещенные хинолины, бензохинолины, азапирены, тиофенохинолины и бензотиофенохинолины. Особенностью состава АО термолизата является повышенное относительное содержание низкомолекулярных гомологов, а среди одноименных гомологов – повышенное относительное содержание структур с пониженной хроматографической подвижностью. Установленные отличия в распределении идентифицированных оснований, вероятнее всего, связаны с крекингом алкильных заместителей в их структурах и, как следствие, со снижением молекулярных масс соединений, а также со снижением в их структуре степени пространственного экранирования атома азота. Нельзя исключать также, что в составе АО исходных смол часть этих соединений присутствует в связанном виде, в частности, через сульфидные мостики, и высвобождается при их разрушении в процессе термолиза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Свириденко Н.Н., Кривцов Е.Б., Головки А.К. Изменение структуры молекул смол и асфальтенов природного битума в процессе термокрекинга // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – Т. 26. – № 2. – С. 193–201. DOI: 10.15372/ChUR20180210
2. Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product / T. Lai, Y. Mao, W. Wang, X. Wang, N. Wang, Z. Liu // *Fuel*. – 2020. – V. 262. – 116523. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116523
3. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy & Fuels*. – 2017. – V. 31. – № 1. – P. 14–36.
4. Machado M.E. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of nitrogen-containing compounds in fossil fuels: a review // *Elsevier. Talanta*. – 2019. – № 198. – P. 263–276. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.02.031
5. Furimsky E., Massoth F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Canada. Ottawa // *Catalysis today*. – 1999. – V. 52. – P. 381–495.
6. 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.
7. Ion suppression of basic nitrogen compounds in vacuum gas oil studied by positive electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / W. Wang, S. Li, H. Hou, C. Mo, T. Lai, X. Cai, M. Dong, Z. Liu // *Energy & Fuels*. – 2020. – V. 34. – № 12. – P. 15949–15956. DOI:10.1021/acs.energyfuels.0c02729
8. Transformation of basic and non-basic nitrogen compounds during heavy oil hydrotreating on two typical catalyst gradations / Y.-E. Li, Y.-M. Guan, M. Liu, S.-H. Yuan, C. Zhang, Y.-Y. Song // *Energy & Fuels*. – 2021. – V. 35. – № 3. – P. 2826–2837. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03028
9. Molecular analysis of nitrogen-containing compounds in vacuum gas oils hydrodenitrogenation by (ESI+/-)-FTICR-MS / P. Mikhaylova, L.P. de Oliveira, I. Merdrignac, A. Berlioz-Barbier, M. Nemri, P. Giusti, G.D. Pirmgruber // *Fuel*. – 2022. – V. 32. – 124302. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.124302
10. Герасимова Н.Н., Мин Р.С., Сагаченко Т.А. Термические превращения азотсодержащих оснований смол тяжелой нефти Усинского месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2018. – Т. 26. – № 1. – С. 13–18. DOI: 10.15372/ChUR20180103
11. 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. DOI: 10.15372/ChUR2020225
12. Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Мин Р.С. Азотсодержащие основания битуминозных нефтей // *Химия твердого топлива*. – 2023. – № 2. – С. 41–46.
13. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. – М.: Стандартинформ, 2010. – 12 с.
14. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие) / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянко, Л.И. Хотынцевой. – Л.: Недра. 1984. – 431 с.
15. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes 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. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01796

16. 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.
17. Головки 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.
18. Химический состав нефтей Западной Сибири / под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1988. – 288 с.
19. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes / S. Ok, M. Mahmoodinia, N. Rajasekaran, M.A. Sabti, A. Lervik, T.S. van Erp, R. Cabriolu // *Energy & Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 8259–8270. DOI:10.1021/acs.energyfuels.9b01737
20. 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. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.055
21. Дмитриев Д.Е., Головки А.К. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ QMR № 2010612415 от 06.04.10 г.
22. Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов тяжелых нефтей на их реакционную способность в термодеструктивных процессах // *Нефтехимия*. – 2021. – Т. 61. – № 2. – С. 172–183. DOI: 10.31857/S0028242121020052
23. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г. Структурные преобразования смол и асфальтенов тяжелой нефти при термическом крекинге // *Химия твердого топлива*. – 2021. – № 3. – С. 37–42. DOI: 10.31857/S0023117721030117
24. Певнева Г.С., Воронцовская Н.Г., Свириденко Н.Н. Структурные изменения асфальтенов при крекинге модельных смесей: асфальтены-мальтены // *Химия твердого топлива*. – 2022. – № 2. – С. 41–45. DOI: 10.31857/S0023117722020086
25. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko, O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov, A.A. Grin'ko // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – № 6. – P. 668–674. DOI: 10.1134/S096554412006002X
26. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Y. Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy & Fuels*. – 2019. – V. 33. – № 9. – P. 7971–7982. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00285
27. Structural transformations of heavy oil asphaltenes the course of heat treatment / T.V. Cheshkova, R.S. Min, T.A. Sagachenko, A.A. Grinko // *Petroleum Chemistry*. – 2022. – V. 62. – № 2. – P. 214–221. DOI: 10.1134/S0965544122060093
28. Comparative characteristics of low-molecular nitrogen bases in sulfur rich natural asphaltite and the products of its conversion in supercritical water / V.R. Antipenko, S.S. Yanovskaya, O.N. Fedyaeva, A.A. Vostrikov // *AIP Conference Proceedings*. – 2018. – V. 2051. – 020021. DOI: 10.1063/1.5083264
29. Draper P.M., Maclean D.B. Mass spectra of alkylquinolines // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1968. – V. 46. – P. 1487–1497.
30. Additional structural details on athabasca asphaltene and their ramifications / O.P. Strausz, T.W. Mojelsky, F. Faraji, E.M. Lown // *Energy & Fuels*. – 1999. – № 1. – P. 207–227.

REFERENCES

1. Sviridenko N.N., Krivtsov E.B., Golovko A.K. Changes in the structure of molecules of resins and asphaltenes of natural bitumen in the process of thermal cracking. *Chemistry for sustainable development*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 193–201. In Rus. DOI: 10.15372/KhUR20180210
2. Lai T., Mao Y., Wang W., Wang X., Wang N., Liu Z. Characterization of basic nitrogen compounds isolated with FeCl₃ in vacuum gas oil and its hydrotreated product. *Fuel*, 2020, vol. 262, 116523. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116523
3. 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.
4. Machado M.E. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of nitrogen-containing compounds in fossil fuels: a review. *Elsevier. Talanta*, 2019, no. 198, pp. 263–276. DOI: 10.1016/j.talanta.2019.02.031
5. Furimsky E., Massoth F.E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. Canada. Ottawa. *Catalysis today*, 1999, vol. 52, pp. 381–495.
6. Bobkova T.V., Doronin V.P., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Ostrovsky N.M. Deactivating effect of nitrogenous compounds on the transformations of model hydrocarbons and real raw materials under conditions of catalytic cracking. *Catalysis in industry*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 218–222.
7. Wang W., Li S., Hou H., Mo C., Lai T., Cai X., Dong M., Liu Z. Ion suppression of basic nitrogen compounds in vacuum gas oil studied by positive electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy & Fuels*, 2020, vol. 34, no. 12, pp. 15949–15956. DOI: DOI:10.1021/acs.energyfuels.0c02729
8. Li Y.-E., Guan Y.-M., Liu M., Yuan S.-H., Zhang C., Song Y.-Y. Transformation of basic and non-basic nitrogen compounds during heavy oil hydrotreating on two typical catalyst gradations. *Energy & Fuels*, 2021, vol. 35, no. 3, pp. 2826–2837. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c03028
9. Mikhaylova P., De Oliveira L.P., Merdignac I., Berlioz-Barbier A., Nemri M., Giusti P., Pirngruber G.D. Molecular analysis of nitrogen-containing compounds in vacuum gas oils hydrodenitrogenation by (ESI+/-)-FTICR-MS. *Fuel*, 2022, vol. 32, 124302. DOI:10.1016/j.fuel.2022.124302
10. Gerasimova N.N., Min R.S., Sagachenko T.A. Thermal transformations of nitrogen-containing bases of heavy oil resins of the Usinsk field. *Chemistry for sustainable development*, 2018, vol. 26, no. 1, pp. 13–18. In Rus. DOI: 10.15372/KhUR20180103
11. Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Fedorova T.V. Nitrogenous bases of bituminous oil resins of the Ashalchinsky deposit of Tatarstan and their transformations during heat treatment. *Chemistry for sustainable development*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 246–251. In Rus. DOI: 10.15372/KhUR2020225
12. Gerasimova N.N. Sagachenko T.A., Min R.S. Nitrogen-containing bases of bituminous oils. *Chemistry of solid fuel*, 2023, no. 2, pp. 41–46. In Rus.
13. GOST R 51858-2002. *Neft. Obshchie tekhnicheskie usloviya* [SS R 51858-2002. Oil. General technical conditions]. Moscow, Standartinform Publ., 2010. 12 p.

14. *Sovremennyye metody issledovaniya neftey: spravochno-metodicheskoe posobie* [Modern methods of research of oils: reference benefit]. Eds. A.I. Bogomolov, M.B. Temyanko, L.I. Khotyntseva. Leningrad, Nedra Publ., 1984. 431 p.
15. Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S., Patravov 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. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c01796
16. 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.
17. Golovko A.K., Kam'yanov V.F., Ogorodnikov V.D. High-molecular heteroatomic components of crude oils of the Timan-Pechora petroliferous basin. *Russian Geology and Geophysics*, 2012, vol. 53, Iss. 12, pp. 1374–1381.
18. *Khimicheskii sostav neftey Zapadnoy Sibiri* [Chemical composition of oils of Western Siberia]. Ed. by G.F. Bolshakov. Novosibirsk, Nauka. Siberian branch Publ., 1988. 288 p.
19. Ok S., Mahmoodinia M., Rajasekaran N., Sabti M.A., Lervik A., Van Erp T.S., Cabriolu R. Molecular structure and solubility determination of asphaltenes. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 8259–8270. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.055
20. 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. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.07.055
21. 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, 06.04.10.
22. Korneev D.S., Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. Influence of the composition and molecular structure of heavy oil asphaltenes on their reactivity in thermodestructive processes. *Petroleum Chemistry*, 2021, vol. 61, no. 2, pp. 172–183. In Rus. DOI: 10.31857/S0028242121020052
23. Pevneva G.S., Voronetskaya N.G. Structural transformations of resins and asphaltenes of heavy oil during thermal cracking. *Chemistry of solid fuels*, 2021, no. 3, pp. 37–42. In Rus. DOI: 10.31857/S0023117721030117
24. Pevneva G.S., Voronetskaya N.G., Sviridenko N.N. Structural changes of asphaltenes during cracking of model mixtures: asphaltenes-maltenes. *Chemistry of solid fuel*, 2022, no. 2, pp. 41–45. In Rus. DOI: 10.31857/S0023117722020086
25. Antipenko V.R., Fedyeva O.N., Vostrikov A.A., Grin'ko A.A. Structural group characteristics of resins and asphaltenes of high-sulfur natural asphaltite and products of its conversion in supercritical water. *Petroleum Chemistry*, 2020, vol. 60, no. 6, pp. 668–674. DOI: 10.1134/S096554412006002X
26. Cheshkova T.V., Sergun V.P., Kovalenko E.Y., Gerasimova N.N., Sagachenko T.A., Min R.S. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure. *Energy & Fuels*, 2019, vol. 33, no. 9, pp. 7971–7982. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00285
27. Cheshkova T.V., Min R.S., Sagachenko T.A., Grinko A.A. Structural transformations of heavy oil asphaltenes the course of heat treatment. *Petroleum Chemistry*, 2022, vol. 62, no. 2, pp. 214–221. DOI: 10.1134/S0965544122060093
28. Antipenko V.R., Yanovskaya S.S., Fedyeva O.N., Vostrikov A.A. Comparative characteristics of low-molecular nitrogen bases in sulfur rich natural asphaltite and the products of its conversion in supercritical water. *AIP Conference Proceedings*, 2018, vol. 2051, 020021. DOI: 10.1063/1.5083264
29. Draper P.M., Maclean D.B. Mass spectra of alkylquinolines. *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, vol. 46, pp. 1487–1497.
30. Strausz O.P., Mojelsky T.W., Faraji F., Lown E.M. Additional structural details on athabasca asphaltene and their ramifications. *Energy & Fuels*, 1999, no. 1, pp. 207–227.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Наталья Николаевна Герасимова, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; dm@ipc.tsc.ru; <http://https://orcid.org/0000-0002-5772-4531>; шифр специальности ВАК: 02.00.13

Татьяна Анатольевна Сагаченко, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; dissovet@ipc.tsc.ru; <http://https://orcid.org/0000-0003-1221-8456>

Раиса Сергеевна Мин, доктор химических наук, заведующий лабораторией гетероорганических соединений нефти, Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4; rsm@ipc.tsc.ru; <http://https://orcid.org/0000-0002-1019-3622>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

Tatyana A. Sagachenko, Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskyy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation; dissovet@ipc.tsc.ru

Raisa S. Min, Dr. Sc., Head of the Laboratory of Heteroorganic Petroleum Compounds, Institute of Petroleum Chemistry of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 4, Akademicheskyy avenue, Tomsk, 634055, Russian Federation; lgosn@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию: 29.05.2023

Поступила после рецензирования: 15.06.2023

Принята к публикации: 27.10.2023

Received: 29.05.2023

Revised: 15.06.2023

Accepted: 27.10.2023