ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Перспективные материалы с иерархической структурой
для новых технологий и надежных конструкций»**

**X МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«Химия нефти и газа»**

Томск

Издательский Дом ТГУ

2018

DOI: 10.17223/9785946217408/377

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЗОТИСТЫХ
ОСНОВАНИЙ ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ПРИРОДНОГО АСФАЛЬТИТА
И ПРОДУКТОВ ЕГО КОНВЕРСИИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ**

¹Антипенко В.Р., ¹Яновская С.С., ²Федяева О.Н., ²Востриков А.А.

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

²*Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск, Россия*

Нефтяные азотистые основания (АО), играют важную роль при каталитическом облагораживании дистиллятных фракций, являясь общепризнанными каталитическими ядами [1–3]. Кроме того, информация о распределении и строении АО в продуктах термической деструкции природных и техногенных объектов с повышенным содержанием смол и асфальтенов позволяет получить сведения о природе и термической устойчивости соответствующих структурных фрагментов в их молекулах.

В [4] нами была предложена схема конверсии высокосернистого асфальтита, в потоке сверхкритической воды (СКВ) при 400 °С, 30 МПа без добавок (1) и при добавлении к асфальтиту алюминиевой (2) и цинковой (3) стружки. Особенности молекулярного состава АО в маслах жидких продуктов (ЖП) конверсии в этой работе не были изучены.

Низкомолекулярные АО были выделены из мальтенов асфальтита и ЖП различных вариантов его конверсии смесью H_2SO_4 , CH_3COOH и H_2O в объёмном отношении 25:60:15. Полученные экстракты (ЭАО-0, 1, 2, 3) охарактеризовали методами ИК, ^1H ЯМР-спектроскопии и хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС). Для реконструкции молекулярно-массового распределения различных типов АО использовали следующий набор характеристических ионов: бензохинолины (m/z 179+193+207+221); дибензохинолины (m/z 229+243+257+271+285); азапирены (m/z 203+217+231+245+259+273+287); бензоазапирены (m/z 253+267+281+295+309+323+337).

Наличие в ИК-спектрах всех экстрактов полос в области 1580 и 1510 cm^{-1} и полосы в области 1660 cm^{-1} указывает на присутствие в их составе сильноосновных (азаарены) и слабоосновных (циклические амиды) азотистых соединений, соответственно.

По результатам ^1H ЯМР-спектроскопии ЭАО-1, 2, 3 содержат гораздо больше соединений ароматического характера (H_{ar}), чем ЭАО-0. Степень замещения ароматических структур в ЭАО-1, 2, 3 меньше, чем в ЭАО-0.

Из результатов сравнительного анализа ЭАО мальтенов асфальтита и ЖП его конверсии методом ГХ-МС следует, что содержание сильноосновных (бензохинолины, дибензохинолины, азапирены, бензоазапирены) азотистых соединений в несколько раз выше в продуктах, полученных при СКВ конверсии, особенно, в присутствии добавок алюминия и цинка. Этот факт является очевидным следствием генерации перечисленных АО при глубоком термоллизе смол и асфальтенов, вызванным выделением тепла и водорода при взаимодействии СКВ с металлами. Относительное содержание различных типов АО уменьшается в ряду: бензохинолины > азапирены > дибензохинолины > бензоазапирены. Кроме того, в этих же образцах, в групповом составе перечисленных идентифицированных АО наблюдается резкое увеличение доли незамещенных структур по сравнению с долей гомологов, что проиллюстрировано на примере бензохинолинов и азапиренов (Рис. 1). Причем эффект более ярко выражен в ЖП, полученных в присутствии добавок металлов, особенно, алюминия. Это может быть вызвано тем, что такие структурные фрагменты в смолах и асфальтенах связаны, преимущественно, по бифенильному типу. Существование таких связей установлено при анализе состава летучих продуктов флэш-пиролиза смол и асфальтенов данного асфальтита [5]. К такому же результату может привести наличие метиленового, сульфидного или полисульфидного мостика между структурными фрагментами в молекулах смол и асфальтенов. Вариант полного деалкилирования гомологов перечисленных соединений при СКВ конверсии асфальтита с алюминием менее вероятен.

Рис. 1. Масс-хроматограммы ЭАО-0 (1) и ЭАО-2 (2) по ионам с m/z 179+193+207+221 (А - бензохинолины) и m/z 203+217+231+245+259+273+287 (Б - азапирены). БХ – бензохинолин. (C₁–C₄)-БХ – область элюирования гомологов бензохинолина. АП – азапирен. (C₁–C₃)-АП – область элюирования гомологов азапирена

Литература

1. Zhang J., Shan H., Chen X., Liu W., Yang C. Synergistic Process for High Nitrogen Content Feedstocks Catalytic-Cracking: A Case Study of Controlling the Reactions of Nitrogen Compounds in Situ // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2014. V. 53. № 14. P. 5718–5727.
2. Prado G.H.C., Rao Y., De Klerk A. Nitrogen Removal from Oil: A Review // *Energy Fuels*. 2017. V. 31 №. 1. P. 14–36.
3. Chen X.B., Liu Y.B., Li S.J., Feng X., Shan H.H., Yang C.H. Structure and Composition Changes of Nitrogen Compounds during the Catalytic Cracking Process and Their Deactivating Effect on Catalysts // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. №. 4. P. 3659–3668.
4. Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2014. V. 88. P. 105–116.
5. Антипенко В.Р., Меленевский В.Н. Состав летучих продуктов флэш-пиролиза природного асфальтита, его смолисто-асфальтеновых и масляных компонентов // *Нефтехимия*. 2012. Т. 52. № 6. С. 403–412.