

Научная статья

УДК 665.64:547.83:(543.54+543.51)

DOI: 10.15372/KhUR2025653

EDN: PRAHAQ

Низкомолекулярные азотистые основания природного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде

В. Р. АНТИПЕНКО[✉], С. С. ЖБАНОВА

Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

E-mail: avr@ipc.tsc.ru[✉], azot@ipc.tsc.ru

Аннотация

Впервые представлены результаты сравнительного анализа с применением метода газовой хромато-масс-спектрометрии структурно-группового и молекулярного состава азотсодержащих соединений основного характера, выделенных кислотной экстракцией из деасфальтенизатов высокосернистого природного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде (СКВ) при 400 °С и 40 МПа в присутствии добавки гидроксида калия. Более высокий выход кислотного экстракта в продуктах конверсии по сравнению с исходным асфальтитом свидетельствует о генерации дополнительной порции низкомолекулярных азотистых оснований при деструкции асфальтенов и смол асфальтита в условиях проведения процесса. В обоих экстрактах идентифицированы соединения гомологических рядов хинолинов, тиофенохинолинов, бензохинолинов, бензотиофенохинолинов, бензоакридинов, азапиренов. Установлено, что в жидких продуктах СКВ-конверсии содержание бензохинолинов и бензоакридинов по отношению к хинолинам возрастает в 1.5 раза, а тиофенохинолинов – в 1.2 раза. Кроме того, в продуктах конверсии среди большинства типов азотистых оснований наблюдается увеличение доли незамещенных соединений и/или соединений, содержащих меньшее суммарное число атомов углерода в заместителях ароматических циклов. Изменение содержания или появление перечисленных азотистых оснований в продуктах конверсии свидетельствует о наличии таких азот- и азотсеросодержащих структурных фрагментов в молекулах смолисто-асфальтеновых веществ природного асфальтита.

Ключевые слова: природный асфальтит, автоклавная конверсия в сверхкритической воде, жидкие продукты, низкомолекулярные азотистые основания, анализ, состав

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031200185-6).

Благодарности: авторы благодарят Томский региональный центр коллективного пользования ТНЦ СО РАН за предоставление масс-спектрометра высокого разрешения DFS (Termo Scientific, Германия); авторы выражают благодарность Ю. В. Рокосову за проведение автоклавной конверсии природного асфальтита в сверхкритической воде в присутствии гидроксида калия.

Для цитирования: Антипенко В. Р., Жбанова С. С. Низкомолекулярные азотистые основания природного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде // Химия в интересах устойчивого развития. 2025. Т. 33, № 3. С. 289–302. DOI: 10.15372/KhUR2025653. EDN: PRAHAQ.

Original article

Low molecular weight nitrogen bases of natural asphaltite and liquid products of its conversion in supercritical water

V. R. ANTIPENKO , S. S. ZHBANOVA*Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia**E-mail: avr@ipc.tsc.ru , azot@ipc.tsc.ru*

Abstract

Results of the comparative gas chromatographic – mass spectrometric analysis of the structural-group and molecular compositions of nitrogen-containing basic compounds, isolated by acid extraction from the deasphaltites of high-sulphur natural asphaltite and the liquid products of its conversion in supercritical water (SCW) at 400 °C and 40 MPa in the presence of potassium hydroxide are presented for the first time. The higher yield of the acid extract in conversion products in comparison with initial asphaltite suggests that an additional portion of low-molecular nitrogen bases is generated during the destruction of asphaltenes and resins of asphaltite under the process conditions. In both extracts, the compounds of homologous series of quinoline, thiophenoquinolines, benzoquinolines, benzothiophenoquinolines, benzoacridines, azapyrenes were identified. It has been determined for the liquid products of SCW conversion that the content of benzoquinolines and benzoacrydines with respect to quinolines increases by a factor of 1.5, and thiophenoquinolines – by a factor of 1.2. Furthermore, among most of the nitrogen base types, the fraction of unsubstituted compounds and/or compounds containing a smaller total number of carbon atoms in the aromatic ring substituents is observed to increase in the conversion products. A change in the content of nitrogen bases or their appearance in conversion products suggests the presence of such nitrogen- and nitrogen-sulphur-containing structural fragments in the molecules of resin-asphaltene substances (RAS) of natural asphaltite.

Keywords: natural asphaltite, autoclave conversion in supercritical water, liquid products, low molecular weight nitrogen bases, analysis, composition

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость изучения состава азотсодержащих соединений в продуктах термической переработки нефтей, тяжелых нефтяных остатков и природных битумов обусловлена их важной ролью при дальнейшем каталитическом облагораживании полученных дистиллятных фракций [1–10]. Наибольшее внимание при этом уделяется азотистым основаниям (АО), как общепризнанным каталитическим ядам. Кроме того, информация о строении азотсодержащих соединений в продуктах термической деструкции природных и техногенных объектов с повышенным содержанием смол и асфальтенов позволяет получить сведения о природе и термической устойчи-

вости соответствующих структурных фрагментов в их молекулах.

Наличие азотсодержащих структурных фрагментов, в том числе основного характера, не только в дистиллятных фракциях нефтей, но и в нефтяных асфальтенах и смолах, керогенах осадочных пород, органической массе углей, надежно подтверждается идентификацией соответствующих соединений в жидких продуктах (ЖП) их лабораторного термолиза [11–27].

В отечественных публикациях по изучению АО нефтей, ЖП термической деструкции смол и асфальтенов [19–28] для выделения концентратов АО из мальтенов (деасфальтенизата) или смол использовалась многоступенчатая схема, позволяющая дифференцировать их по моле-

кулярной массе и растворимости. Полученный набор концентратов был охарактеризован комплексом физико-химических методов, позволяющих получить информацию о тенденциях изменения при термоллизе структурно-групповых характеристик высокомолекулярных асфальтено- и смолоподобных концентратов АО. Низкомолекулярные маслоподобные концентраты АО анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС), при этом получали информацию об их структурно-групповом и молекулярном составе.

В [19–23] представлены результаты сравнительного ГХ-МС-анализа состава концентратов низкомолекулярных АО, выделенных из смол нефтей различных химических типов и продуктов термической деструкции смол в автоклаве при 450 °С в течение 30 мин в инертной среде. Показано, что низкомолекулярные АО исходных смол и мальтенов продуктов их термоллиза, характеризуются одинаковым набором алкилпроизводных хинолина, бензохинолина, дибензохинолина и азапирена с явным преобладанием алкилбензохинолинов. В составе АО высокосмолистых высокосернистых нефтей также были обнаружены азотсераосодержащие соединения, представленные алкилпроизводными тиофенохинолина и бензотиофенохинолина. По сравнению с исходными смолами низкомолекулярные АО мальтенов ЖП термоллиза характеризуются повышенным относительным содержанием алкилхинолинов и алкилтиофенохинолинов, а также повышенной долей низкомолекулярных гомологов среди всех типов идентифицированных соединений.

В работах [24–27] проведены исследования состава углеводородов и гетероорганических соединений, в том числе низкомолекулярных АО в ЖП термодеструкции асфальтенов тяжелых высокосернистых нефтей (Усинского и Ашальчинского месторождений) в сверхкритическом гексане ($T_{кр} = 234.2$ °С, $P_{кр} = 2.96$ МПа). Термоллиз асфальтенов осуществляли при 450 °С и 15 МПа в реакторе с полупроточным режимом и добавлением гексана для удаления из зоны реакции образующихся соединений. В концентратах низкомолекулярных АО, выделенных из мальтенов ЖП термоллиза, идентифицированы (C_2-C_6)-хинолины, (C_2-C_4)-бензохинолины, метилбензоакридины и алифатические амиды состава $C_{16}H_{33}NO$, $C_{18}H_{35}NO$, $C_{18}H_{37}NO$. На основе представленной информации авторы [24–27] заключили, что перечисленные типы АО являются структурными фрагментами молекул смол и ас-

фальтенов. Низкомолекулярные АО образуются при деструкции в процессе термоллиза алкилсульфидных, эфирных и углерод-углеродных связей в периферийных алифатических заместителях ароматических ядер смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) и в мостиках, связывающих эти ядра.

Известно, что среди природных горючих ископаемых нефтяного ряда наибольшие трудности для переработки представляют природные битумы с повышенным содержанием асфальтенов и смол. Ранее [29, 30] нами были опубликованы результаты конверсии высокосернистого асфальтита (в СКВ в при 400 °С и 40 МПа в присутствии добавки гидроксида калия), содержащего 69.2 мас. % асфальтенов и 12.7 мас. % смол. Выход ЖП при конверсии в течение 1 ч составил 34.2 %, остальное приходится на нерастворимый остаток конверсии (37.9 %) и газы (27.9 %). Доля масел в ЖП конверсии по сравнению с исходным асфальтитом возросла с 18.2 до 69.6 %. Методом ГХ-МС было показано [29, 30], что структурно-групповой и молекулярный состав алканов, циклогексанов, стеранов, гопанов, алкилбензолов, нафталинов, три- и тетрациклических ароматических углеводородов, бензо- и дибензотиофенов, карбазолов и бензокарбазолов в маслах ЖП конверсии отличается от состава соответствующих соединений, идентифицированных в маслах исходного асфальтита. Очевидно, что это отличие обусловлено переходом в масла жидких продуктов СКВ-конверсии низкомолекулярных структурных фрагментов смол и асфальтенов исходного асфальтита, образующихся при деструкции их молекул. Особенности структурно-группового и молекулярного состава АО исходного асфальтита и жидких продуктов его СКВ-конверсии в [29, 30] не были изучены. По данным [29, 30] можно определить, что в ЖП конверсии переходит 56.8 % азота, содержащегося в исходном асфальтите. Из результатов, представленных в [29, 30] следует, что мальтены, выделенные из ЖП конверсии, характеризуются, по сравнению с мальтенами исходного асфальтита, более высоким содержанием азота. После СКВ-конверсии существенно меняется характер распределения азота по компонентам ЖП. Расчеты показывают, что в асфальтите ~76 отн. % азота сосредоточено в асфальтенах, а вклад мальтенов в их баланс составляет 24 отн. %. В ЖП конверсии он возрастает до ~50 отн. %. Это дало нам основание считать, что для выявления основных тенденций изменения состава АО в процессе конверсии асфальтита можно ограничиться выделением кон-

центратов низкомолекулярных АО из мальтенов уксуснокислым раствором серной кислоты по методике, описанной в [28], и затем провести их сравнительный анализ методом ГХ-МС.

В опубликованной литературе очень мало информации о составе АО в продуктах конверсии тяжелых нефтяных систем (нефтяных остатков, природных битумов и их компонентов) в СКВ. В [31] продукты автоклавной конверсии нефтяных асфальтенов в СКВ при 380 °С и 22.6 МПа были разделены путем последовательной экстракции в аппарате Сокслета на фракции, растворимые в гексане, бензоле, хлороформе, и нерастворимый твердый остаток. Газовая хроматография с использованием атомно-эмиссионного детектора, селективного к азоту, позволила авторам сделать вывод о наличии в составе фракции, растворимой в гексане, азотсодержащих соединений нейтрального характера – алкилкарбазолов. Азотистые основания не были изучены.

Информация об изменении состава АО при различных вариантах СКВ-конверсии природного асфальтита, представленная в [32], носит ограниченный характер.

Цель данной работы – изучение и сравнение структурно-группового и молекулярного состава низкомолекулярных АО в природном асфальтите и в ЖП, полученных при его СКВ-конверсии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Методом ГХ-МС были проанализированы концентраты низкомолекулярных АО, выделенные из мальтенов природного асфальтита Ивановского месторождения Оренбургской области [30] и ЖП, полученных при его автоклавной конверсии в СКВ. Условия проведения СКВ-конверсии природного асфальтита (450 °С, 40 МПа), а также методики выделения, разделения и анализа полученных продуктов приведены в [29, 30].

Методики и методы исследований

Для экстракции низкомолекулярных АО из мальтенов, полученных из исходного асфальтита и из ЖП его конверсии путем осаждения асфальтенов 40-кратным избытком гексана, использовали 25%-й раствор серной кислоты в 80%-м растворе уксусной кислоты. Экстракт, содержащий АО, нейтрализовали водным раствором КОН до pH 7, переводили в хлороформ,

затем промывали водой от солей, сушили над безводным Na_2SO_4 . После отгонки растворителя образцы доводили до постоянного веса под вакуумом [28]. Образцы экстрактов АО из мальтенов, полученных из исходного асфальтита и из ЖП его конверсии, обозначены ЭАО-0 и ЭАО-СКВ соответственно.

Анализ образцов ЭАО-0 и ЭАО-СКВ методом ГХ-МС выполняли с помощью хромато-масс-спектрометра DFS (Thermo Scientific, Германия) при следующих условиях: энергия ионизирующих электронов 70 эВ, температура ионизационной камеры 270 °С, температура интерфейса 270 °С, температура инжектора 250 °С. Для хроматографического разделения использовали колонку длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, с толщиной фазы DB-5MS 0.25 мкм. Газ-носитель – гелий, при постоянном расходе 0.8 см³/мин. Программа термостата: начальная температура – 80 °С (3 мин), подъем до 300 °С (4 °С/мин), выдержка при конечной температуре 30 мин. Сканирование масс-спектров осуществляли в диапазоне массовых чисел m/z 50–500 со скоростью 1 с на декаду масс. Реконструкцию масс-хроматограмм различных типов АО проводили с использованием их характеристических молекулярных ионов на основе хроматограмм по общему ионному току с помощью программы Xcalibur. Набор характеристических ионов представлен в табл. 1.

Для идентификации индивидуальных соединений использовали литературные данные [33–39] и электронную библиотеку масс-спектров NIST 02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что выход кислотного экстракта из мальтенов ЖП конверсии гораздо выше, чем из мальтенов асфальтита (2.95 и 0.61 % соответственно), что свидетельствует о генерации дополнительной порции низкомолекулярных АО при деструкции асфальтенов и смол асфальтита в условиях его СКВ-конверсии.

Ниже обобщены результаты ГХ-МС-анализа образцов ЭАО-0 и ЭАО-СКВ, на основе которых выявлены тенденции изменения структурно-группового и молекулярного состава различных типов АО при СКВ-конверсии природного асфальтита.

Как уже указывалось, основные закономерности ионизации и фрагментации молекул АО, содержащих от одного до четырех ароматических циклов, были выявлены в [33–38] и обоб-

ТАБЛИЦА 1

Перечень характеристических молекулярных ионов для анализа азотистых оснований

Гомологический ряд	Значение m/z характеристических ионов
Пиридины	79, 93, 107, 121, 135, 149, 163, 177, 191, 205, 219, 233
Хинолины	129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, 241, 255, 269
Тиофенохинолины	185, 199, 213, 227, 241, 255, 269
Бензохинолины	179, 193, 207, 221, 235, 249, 263, 277, 291
Бензотиофенохинолины	235, 249, 263, 277, 291
Бензоакридины	229, 243, 257, 271, 285
Азапирены	203, 217, 231, 245, 259, 273, 287
Азабензопирены	253, 267, 281, 295, 309, 323, 337
Дибензоакридины	279, 293, 307, 321
Фенилпиридины	155, 169, 183, 197, 211, 225
Фенилхинолины	205, 219, 233, 247, 261, 275, 289, 303, 317

Примечание. Полужирным шрифтом отмечены значения m/z тиофенохинолинов, изобарных хинолинам, и бензотиофенохинолинов, изобарных бензохинолинам.

щены в [39]. Согласно результатам этих работ, масс-спектры азааренов имеют как общие, так и отличительные черты по сравнению с соответствующими ароматическими углеводородами. Пик молекулярного иона ($[M]^+$), как правило, является наиболее интенсивным в масс-спектре азааренов. Также как и для ароматических углеводородов, для них характерен разрыв самого длинного алифатического заместителя по β -связи к ароматическому циклу, в результате чего образуется осколочный ион $[M-C_nH_{2n+1}]^+$. В ряде случаев в масс-спектрах присутствует пик двухзарядного молекулярного иона $[M]^{2+}$, имеющий относительную интенсивность около 10 %. Отличительная особенность масс-спектров азааренов заключается в наличии сигналов, относящихся к осколочным ионам, связанным с потерей синильной кислоты: $[M-HCN]^+$ и $[M-H-HCN]^+$. Важным аналитическим признаком для определения положения метильной группы в молекуле алкилхинолинов является относительная интенсивность пиков осколочных ионов $[M-HCN]^+$, $[M-H-HCN]^+$, $[M-H]^+$ и $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ (в частности, $[M-CH_3]^+$). Если их интенсивность сравнима, то метильная группа расположена в одном кольце с азотом. Если метильная группа находится в бензольном кольце, интенсивность сигналов осколочных ионов $[M-H]^+$ и $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ резко возрастает и может превышать интенсивность пика молекулярного иона $[M]^+$. Повышенная интенсивность пика осколочного иона $[M-CH_3]^+$ также может указывать на присутствие в молекуле изопропильной группы в бензольном кольце. В том случае, если последняя находится рядом с атомом азота, наблюдается полная потеря

изопропильного заместителя, т. е. сигнал иона $[M-C_3H_7]^+$. Следует отметить, что для азааренов, содержащих три и более ароматических циклов в молекуле, – бензохинолинов, бензоакридинов, азапиренов, дибензоакридинов – аномальная интенсивность сигналов, соответствующих осколочным ионам $[M-H]^+$ и $[M-C_nH_{2n+1}]^+$, не характерна.

В соответствии с результатами ГХ-МС-анализа экстрактов исходного асфальтита (ЭАО-0) и ЖП конверсии (ЭАО-СКВ) в них идентифицированы АО, содержащие от двух до четырех ароматических колец: хинолины, бензохинолины, бензоакридины, азапирены. Кроме того, идентифицированы азотсеровосодержащие соединения, представленные алкилпроизводными тиофенохинолина и бензотиофенохинолина.

Следует отметить, что для обоих исследованных образцов в масс-хроматограммах, построенных по набору характеристических молекулярных ионов всех перечисленных типов АО, присутствует так называемый горб, составляющий, в отличие от острых пиков, подавляющую часть общей площади хроматограммы. Этот факт означает, что, так же как в масс-хроматограммах различных типов углеводородов и сероорганических соединений [40], нам удастся в составе острых пиков, проявляющихся на фоне “горба”, идентифицировать лишь некоторую часть содержащихся в образце соединений, в том числе искомым типом нефтяных АО. Тем не менее, факт изменения после конверсии состава большинства проанализированных типов АО не вызывает сомнения.

ТАБЛИЦА 2

Максимальная интенсивность пиков в масс-хроматограммах различных типов азотистых оснований в изученных образцах

Гомологический ряд	Интенсивность пика, усл. ед.	
	ЭАО-0	ЭАО-СКВ
Хинолины	$9.0 \cdot 10^5$	$21.7 \cdot 10^5$
Тиофенохинолины	$8.0 \cdot 10^5$	$23.1 \cdot 10^5$
Бензохинолины + бензотиофенохинолины	$9.0 \cdot 10^5$	$32.4 \cdot 10^5$
Бензоакридины	$1.1 \cdot 10^5$	$4.0 \cdot 10^5$
Азапирены	$4.0 \cdot 10^5$	$11.0 \cdot 10^5$
Азабензопирены	Н/о	Н/о
Дибензоакридины	Н/о	Н/о

Примечания. 1. ЭАО-0 и ЭАО-СКВ – экстракты азотистых оснований из мальтенов, полученных из исходного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде соответственно. 2. Н/о – не обнаружены.

Как видно из табл. 2, в ЭАО-0 среди выявленных соединений преобладают хинолины, тиофенохинолины и бензохинолины, причем их содержание близко.

В ЭАО-СКВ содержание тиофенохинолинов по отношению к хинолинам возрастает в 1.2 раза, а бензохинолинов и бензоакридинов – в 1.5 раза, что, скорее всего, обусловлено их преимущественной генерацией при деструкции смол и асфальтенов исходного асфальтита.

Хинолины и тиофенохинолины

Масс-хроматограммы по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (см. табл. 1) хинолина (X), тиофенохинолина (ТХ) и их гомологов в экстрактах, выделенных из мальтенов исходного асфальтита и продуктов его СКВ-конверсии, приведены на рис. 1.

Как видно, в ЭАО-0 (а) ряд хинолина представлен гомологами (C_3-C_8)-X с максимумом молекулярно-массового распределения (ММР) на C_6 -X. В ЭАО-СКВ (б) состав и ММР хинолинов заметно отличается от ЭАО-0. Появляются, хотя и в незначительной концентрации, изомеры C_2 -X, максимум ММР сдвигается от C_6 -X до (C_4-C_5)-X. Существенно меняется и обогащается изомерный состав каждого гомолога.

Каждый гомолог представлен несколькими изомерами, которые элюируются в широком интервале времен удерживания, перекрывающемся с интервалами элюирования предшествующего и последующего гомологов. С учетом особенностей масс-спектров изомеров гомологов (соотношение интенсивностей пиков молекулярного иона $[M]^+$ и осколочных ионов $[M-H]^+$, $[M-C_nH_{2n+1}]^+$) различие их структур заключает-

ся в положении алкильного заместителя в молекуле и его длине. Действительно, в алкилхинолинах заместитель может располагаться в бензольном цикле (положения 5, 6, 7, 8) или гетероцикле, а в последнем случае – рядом с азотом (положение 2) или дальше (положение 3 и 4). Для некоторых пиков на масс-хроматограмме хинолинов обоих исследуемых образцов приведены масс-спектры, в которых присутствуют сигналы изомера только одного гомолога (рис. 2).

В масс-спектрах на рис. 2, а, б (пик на хроматограмме в области 38.5 мин) наиболее интенсивный сигнал наблюдается у молекулярного иона с m/z 185, что соответствует гомологу C_4 -X. В них также присутствуют малоинтенсивные пики ионов $[M-HCN]^+$ (m/z 158) и $[M-H-HCN]^+$ (m/z 157). Низкая интенсивность пиков осколочных ионов $[M-H]^+$ (m/z 184) и $[M-CH_3]^+$ (m/z 170), соответствующих бензильному распаду метильного и этильного заместителей, позволяет утверждать, что эти заместители расположены в гетероцикле. Совершенно другой масс-спектр характерен для компонента, которому соответствует пик на хроматограмме в области 40.4 мин (см. рис. 2, в, г). Молекулярный ион характеризуется пиком с m/z 199, что соответствует гомологу C_5 -X. Аномально высокая интенсивность пика, относящегося к осколочному иону $[M-H]^+$ (m/z 198), соответствующему бензильному распаду метильной группы, указывает на расположение этой группы в бензольном кольце молекулы. Ионы с m/z 171, 170 с высокой вероятностью соответствуют элиминированию синильной кислоты из $[M]^+$ и $[M-H]^+$ через образование промежуточного азабензотропилиевого иона, что,

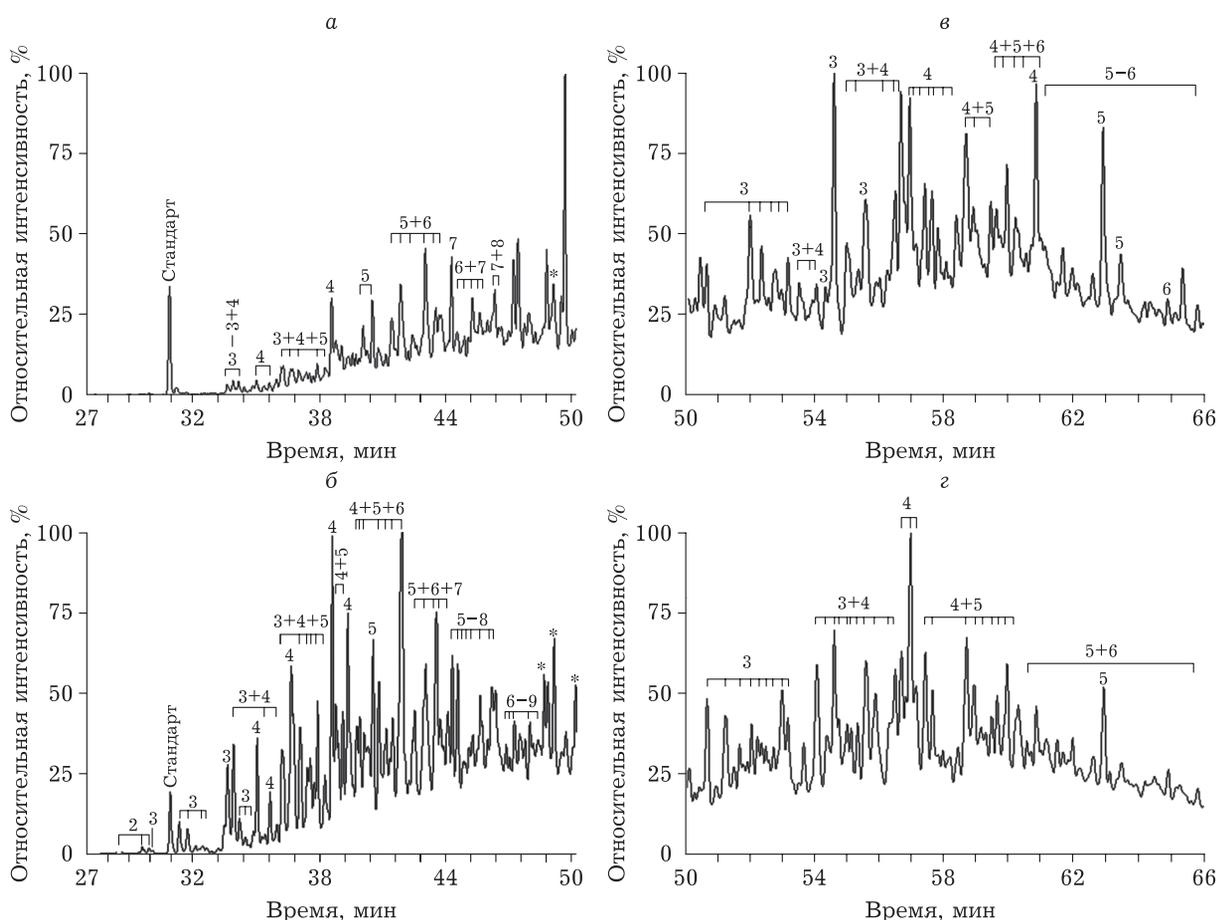


Рис. 1. Масс-хроматограммы ЭАО-0 (а, в) и ЭАО-СКВ (б, г) по характеристическим ионам хинолинов с m/z 129, 143, 157, 171, 185, 199, 213, 227, 241, 255, 269 (а, б), и тиофенохинолинов (ТХ) с m/z 185, 199, 213, 227, 241, 255, 269 (в, г). Цифры соответствуют суммарному числу атомов углерода в алкильных заместителях молекулы. * – изомеры C_2 -ТХ. Здесь и на рис. 2–5: ЭАО-0 и ЭАО-СКВ – экстракты азотистых оснований из мальтенов, полученных из исходного асфальтита и жидких продуктов его конверсии в сверхкритической воде соответственно.

в свою очередь, предполагает наличие алкильных заместителей в гетероцикле. В пользу этого предположения свидетельствует наличие в масс-спектрах малоинтенсивных пиков осколочных ионов $[M-CH_3]^+$ и $[M-C_2H_5]^+$ (m/z 184 и 170 соответственно).

Однако нередко из-за упомянутого выше перекрытия времен удерживания в одном пике элюируются изомеры нескольких гомологов (рис. 3). Это вызывает большие трудности в идентификации их структуры. Пик осколочного иона $[M-CH_3]^+$ накладывается на пик $[M-H]^+$ от предыдущего гомолога, пик $[M-C_2H_5]^+$ – на пик $[M-H]^+$ от гомолога, имеющего m/z на 28 ед. меньше и т. д. Более того, характерный для алкилхинолинов ион $[M-H-NCN]^+$ совпадает по величине m/z с молекулярным ионом гомолога, имеющего m/z на 28 ед. меньше. Тем не менее, ряд выводов на основе полученных масс-спектров (см. рис. 3) можно сформулировать.

Масс-спектры (см. рис. 3, а, б, пик на масс-хроматограмме в области 41.8 мин) содержат сигналы четырех молекулярных ионов с m/z 171, 185, 199, 213, которые соответствуют алкилзамещенным производным (C_3-C_6) -Х. Их относительная интенсивность для изученных образцов различается, что обусловлено генерацией дополнительной порции алкилхинолинов при деструкции смол и асфальтенов в процессе СКВ-конверсии асфальтита. Аномально высокая относительная интенсивность пика осколочного иона $[M-H]^+$ от C_6 -Х (m/z 213) свидетельствует, что в обоих образцах одна или несколько метильных групп в молекуле этого гомолога находятся в бензольном кольце. Осколочный ион с m/z 198 соответствует бензильному разрыву этильной или изопропильной группы в C_6 -Х, находящейся в бензольном кольце. Аномально высокая интенсивность пика этого иона по отношению к пику молекулярного иона с m/z 213

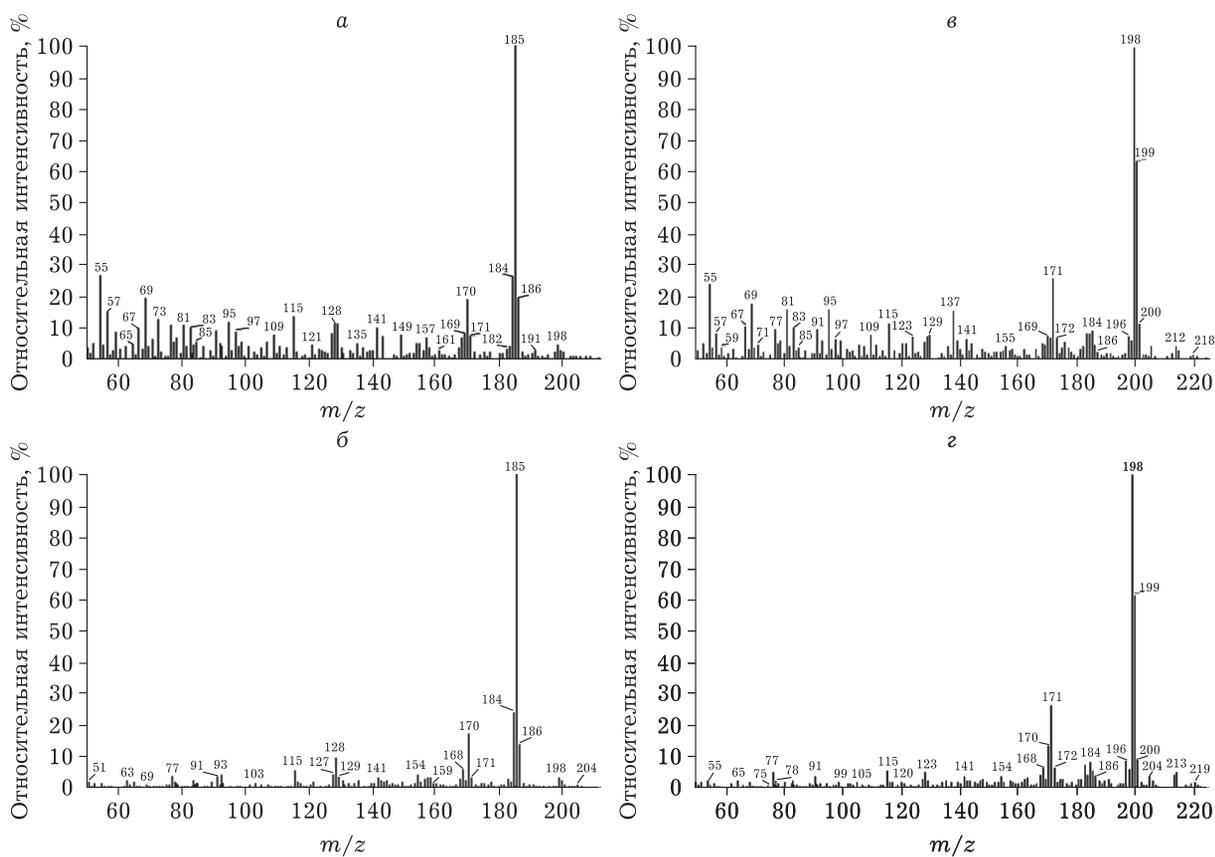


Рис. 2. Масс-спектры пиков в области элюирования 38.5 мин (а, б) и 40.4 мин (в, г) на масс-хроматограммах хинолинов в ЭАО-0 (а, в) и ЭАО-СКВ (б, г). Обозн. см. рис. 1.

(в ~ 1.4 раза больше) позволяет предположить наличие изопропильной группы. Для осколочного иона с m/z 184 возможны три варианта: $[M-H]^+$ от C_4-X (m/z 185), $[M-CH_3]^+$ от C_5-X (m/z 199) и $[M-C_2H_5]^+$ от C_6-X (m/z 213). Наиболее предпочтительным нам представляется второй вариант – $[M-CH_3]^+$ от C_5-X , так как другие варианты очень сильно различаются по соотношению интенсивности пиков материнского молекулярного и осколочного ионов для образцов ЭАО-0 и ЭАО-СКВ. Низкая интенсивность пика осколочного иона $[M-CH_3]^+$ (m/z 184) по отношению к интенсивности пика молекулярного иона C_5-X с m/z 199 (0.35–0.50) свидетельствует в пользу того, что алкильный заместитель (этильная группа) находится в гетероцикле этого соединения.

Масс-спектры (см. рис. 3, в, г, пик на масс-хроматограмме в области 42.9 мин) также содержат сигналы четырех молекулярных ионов с m/z 171, 185, 199, 213, которые соответствуют гомологам (C_3-C_6)-X. Относительная интенсивность сигналов перечисленных молекулярных ионов (в двух изученных образцах ЭАО-0 и ЭАО-СКВ) в отличие от пика на 41.8 мин (см.

рис. 3, а, б) для изученных образцов практически не различается. Также как в описанном случае, для гомолога C_6-X (m/z 213) характерна аномально высокая относительная интенсивность пиков, относящихся к осколочным ионам $[M-H]^+$ (m/z 212) и $[M-CH_3]^+$ (m/z 198), что указывает на наличие метильной и изопропильной группы в качестве заместителя в бензольном кольце молекулы. Для осколочного иона с m/z 184 возможны три варианта: $[M-H]^+$ от C_4-X (m/z 185), $[M-CH_3]^+$ от C_5-X (m/z 199) и $[M-C_2H_5]^+$ от C_6-X (m/z 213). С учетом того, что в случае ЭАО-СКВ интенсивность пика осколочного иона с m/z 184 по отношению к пикам перечисленных материнских молекулярных ионов заметно выше, чем в случае ЭАО-0, мы пришли к заключению, что для образца ЭАО-0 реализуется первый вариант. А для ЭАО-СКВ за счет генерации дополнительной порции алкилхинолинов возникает возможность реализации фрагментации молекулярных ионов по второму и третьему варианту.

На масс-спектрах (см. рис. 2, 3) видно, что, во-первых, для образца, выделенного из ЖП

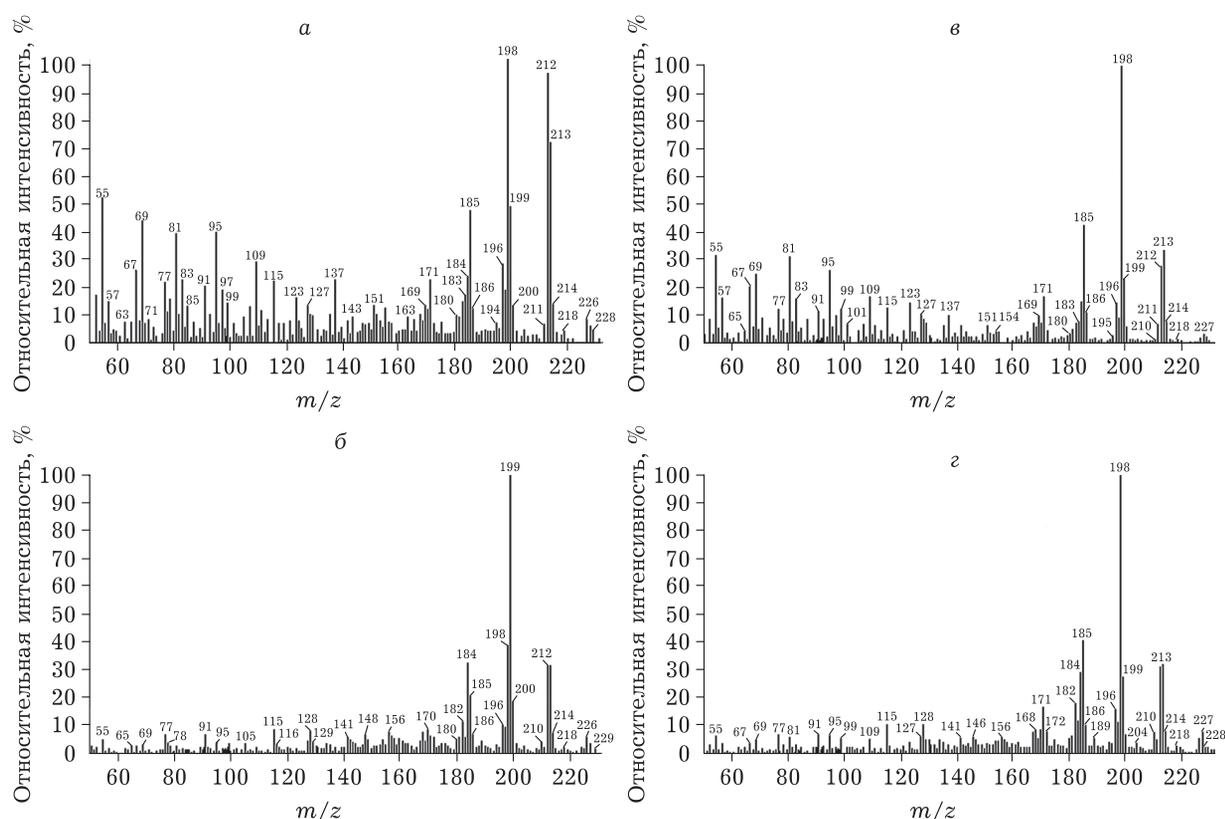


Рис. 3. Масс-спектры пиков в области элюирования 41.8 мин (а, б) и 42.9 мин (в, з) на масс-хроматограммах хинолинов в ЭАО-0 (а, в) и ЭАО-СКВ (б, з). Обозн. см. рис. 1.

конверсии (ЭАО-СКВ), резко снижается интенсивность и количество пиков примесных (не хинолиновых) ионов. Во-вторых, в масс-спектрах отмечается заметное различие относительной интенсивности пиков, проявившихся в одно и то же время на масс-хроматограммах различных образцов (см. рис. 3, а, б). Это, в свою очередь, означает изменение относительного содержания и изомерного состава соответствующих гомологов за счет генерации дополнительной порции алкилхинолинов из смол и асфальтенов асфальтита при его конверсии в СКВ.

Следует отметить, что в масс-спектрах пиков, проявляющихся в конце масс-хроматограмм хинолинов (в области 48–50 мин, см. рис. 1, а, б) обоих образцов, наблюдаются сигналы ионов, соответствующие изомерам C_2 -ТХ (m/z 213). Незамещенный ТХ и C_1 -ТХ в изученных образцах не обнаружены. В целом в обоих образцах выявлен гомологический ряд от C_2 -ТХ до C_6 -ТХ (см. рис. 1, в, з). Однако характер ММР и набор изомеров в каждом гомологе в ЖП конверсии заметно меняется по сравнению с исходным асфальтитом. Также как в случае ал-

килхинолинов, области элюирования различных гомологов перекрываются из-за наличия нескольких изомеров. Для различных изомеров в их масс-спектрах характерны существенные вариации интенсивности пиков осколочных ионов $[M-H]^+$ и $[M-C_nH_{2n+1}]^+$ по отношению к пику молекулярного иона. Наличие в масс-спектрах некоторых гомологов ТХ пиков осколочных ионов $[M-CH_3]^+$ и $[M-C_2H_5]^+$ позволяет предполагать, что в этих соединениях в качестве заместителей присутствует этильная либо пропильная группа. Более длинные заместители в процессе исследования не выявлены.

Отдельные сигналы в масс-спектрах, полученных для определенных пиков на масс-хроматограммах (см. рис. 1, в, з), соотносятся не только с ионами гомологов ТХ, но и с ионами соэлюированных “примесных” соединений, в частности гомологов бензохинолинов (БХ) и бензотиофенохинолинов (БТХ). В связи с совпадением или перекрыванием пиков различных типов соединений их относительная интенсивность не всегда отражает относительное содержание искомым соединений в образцах.

Бензохинолины и бензотиофенохинолины

Масс-хроматограммы бензохинолинов (БХ) и бензотиофенохинолинов (БТХ) в экстрактах, выделенных из мальтенов исходного асфальтита и продуктов его СКВ-конверсии, приведены на рис. 4, а, б.

Как видно, в ЭАО-0 преобладают изомеры C_2 -БХ. Изомеры незамещенного гомолога и C_1 -БХ не обнаружены. Группы пиков компонентов в области времен элюирования 52.8–63.5 мин, в масс-спектрах которых присутствуют сигналы ионов с m/z 221–263, соответствуют гомологам (C_3-C_6) -БХ.

В экстракте, выделенном из продуктов СКВ-конверсии, картина меняется. В нем появляются изомеры незамещенного гомолога и C_1 -БХ. Таким образом, СКВ-конверсия приводит к генерации небольшого количества незамещенных и метилзамещенных гомологов БХ. Кроме того, изменилось количественное соотношение изомеров в составе каждого гомолога.

Как было показано выше (см. рис. 1), для гомологов ТХ, изобарных гомологам Х (имеющих одинаковую молекулярную массу с Х), интенсивность пиков в масс-хроматограммах изученных образцов соизмерима или даже выше, чем у гомологов Х. В то же время доля изобарных гомологов БТХ по отношению к гомологам БХ в обоих образцах незначительна и практически не меняется. Соответствующий участок масс-хроматограммы в интервале времен элюирования 64–74 мин содержит пики гомологов от C_0 -БТХ до C_4 -БТХ. Наличие в масс-спектрах некоторых изомеров гомологов (C_2-C_6) -БХ и (C_2-C_4) -БТХ пика осколочного иона $[M-CH_3]^+$ позволяет предполагать, что в этих соединениях присутствует этильный заместитель. Более длинные заместители в процессе исследования не обнаружены. Важно отметить, что в масс-спектрах пиков БХ, БТХ и их гомологов, проанализированных на хроматограмме (см. рис. 4, а, б), в отличие от Х и ТХ нет сигналов осколоч-

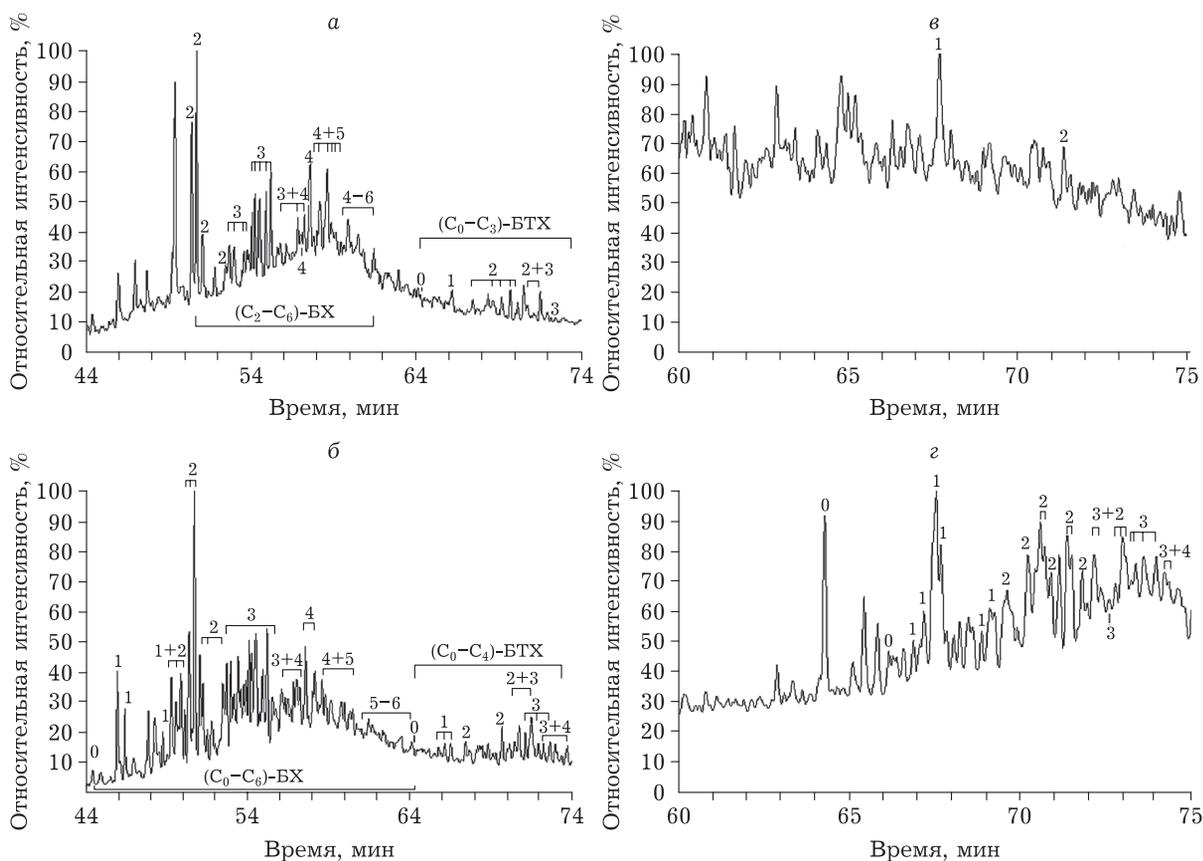


Рис. 4. Масс-хроматограммы ЭАО-0 (а, б) и ЭАО-СКВ (б, г) по характеристическим ионам бензохинолинов + бензотиофенохинолинов (БТХ) с m/z 179, 193, 207, 221, 235, 249, 263, 277 (а, б) и бензоакридино с m/z 229, 243, 257, 271, 285 (в, г). Цифры соответствуют суммарному числу атомов углерода в алкильных заместителях молекулы. Обозн. см. рис. 1.

ных ионов $[M-H]^+$ и $[M-CH_3]^+$ аномальной интенсивности.

Отдельные пики в масс-спектрах на масс-хроматограммах (см. рис. 4) соответствуют не только ионам гомологов БХ и БТХ, но и ионам соэлюированных “примесных” соединений, в частности гомологов ТХ. В связи с совпадением или перекрыванием пиков различных типов соединений их относительная интенсивность не всегда отражает относительное содержание искомого соединения в образцах.

Бензоакридины

Методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 229, 243, 257, 271, 285) в ЭАО-0 обнаружено (см. рис. 4, в) ограниченное число гомологов тетрациклического бензоакридина (БА) состава (C_1-C_2) -БА. Как видно, набор соединений в ЭАО-СКВ гораздо шире – от незамещенного БА до C_4 -БА (см. рис. 4, г). В масс-спектрах отдельных пиков на масс-хроматограммах (см. рис. 4, в, г) кроме сигналов ионов гомологов БА присутствуют сигналы ионов соэлюированных “примесных” соединений, в частности гомологов азапирена (АП) и БТХ. В связи с совпадением или перекрыванием пиков различных типов соединений их относительная интенсивность не всегда отражает относительное содержание искомого соединения в образцах. Тем не менее, масс-спектры некоторых пиков в масс-хроматограмме ЭАО-СКВ содержат сигналы молекулярного иона и характерных для большинства АО осколочных ионов $[M-H]^+$, $[M-H-HCN]^+$ и даже двухзарядного молекулярного иона. В качестве заместителей в выявленных гомологах БА в основном присутствуют метильные группы, так как среди осколочных ионов, соответствующих бензильному разрыву алкильного заместителя, наблюдаются $[M-H]^+$ и реже $[M-CH_3]^+$.

Азапирены

Методом ГХ-МС по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 203, 217, 231, 245, 259, 273, 287) установлено, что в ЭАО-0 присутствуют гомологи тетрациклического азапирена (АП) состава (C_1-C_5) -АП (рис. 5, а). В ЭАО-СКВ появились изомеры незамещенного АП, изменилось соотношение интенсивности пиков гомологов и их изомеров по сравнению с исходным асфальтитом (см. рис. 5, б).

Масс-спектры наиболее “чистых” хроматографических пиков содержат сигналы молеку-

лярного иона и характерных для большинства АО осколочных ионов $[M-H]^+$, $[M-H-HCN]^+$, а также двухзарядного молекулярного иона. Наличие в масс-спектрах у некоторых изомеров (C_2-C_5) -АП осколочного иона $[M-CH_3]^+$ и даже $[M-C_2H_5]^+$ позволяет предполагать, что в этих соединениях присутствует этильный и, возможно, пропильный заместители.

Азабензопирены

Тщательный анализ масс-спектров пиков в масс-хроматограммах ЭАО-0 и ЭАО-СКВ, реконструированных по соответствующему набору характеристических молекулярных ионов (m/z 253, 267, 281, 295, 309, 323, 337), дал нам основание утверждать, что в этих образцах ни один из гомологов пентациклического азабензопирена (АБП) не обнаружен (см. рис. 5, в, г).

Дибензоакридины

Масс-спектры пиков в масс-хроматограммах обоих изученных образцов, реконструированных по набору характеристических молекулярных ионов (m/z 279, 293, 307, 321) не содержат сигналы ионов, соответствующих изомерам пентациклического незамещенного дибензоакридина, а также их гомологам.

Выявленные различия состава алкилхинолинов, тиофенохинолинов, бензохинолинов, бензотиофенохинолинов, бензоакридинов, азапиренов в образцах ЭАО-0 и ЭАО-СКВ однозначно свидетельствуют о наличии таких азот- и азотсеро-содержащих структурных фрагментов в молекулах САВ природного асфальтита и их генерации при СКВ-конверсии асфальтита. С учетом появления или увеличения относительного содержания незамещенных структур среди большинства изученных типов АО в ЭАО-СКВ можно сделать вывод, что такие азотсодержащие структурные фрагменты в смолах и асфальтенах, по-видимому, были связаны по бифенильному типу. Существование таких связей для полиароматических фрагментов (углеводородных, серосодержащих) установлено при анализе состава летучих продуктов флэш-пиролиза смол и асфальтенов данного асфальтита [41]. Такие же результаты могут быть получены, если названные азотсодержащие структурные фрагменты были связаны через метиленовый, сульфидный или полисульфидный мостики. Вариант полного dealкилирования гомологов после их генерации из САВ менее вероятен.

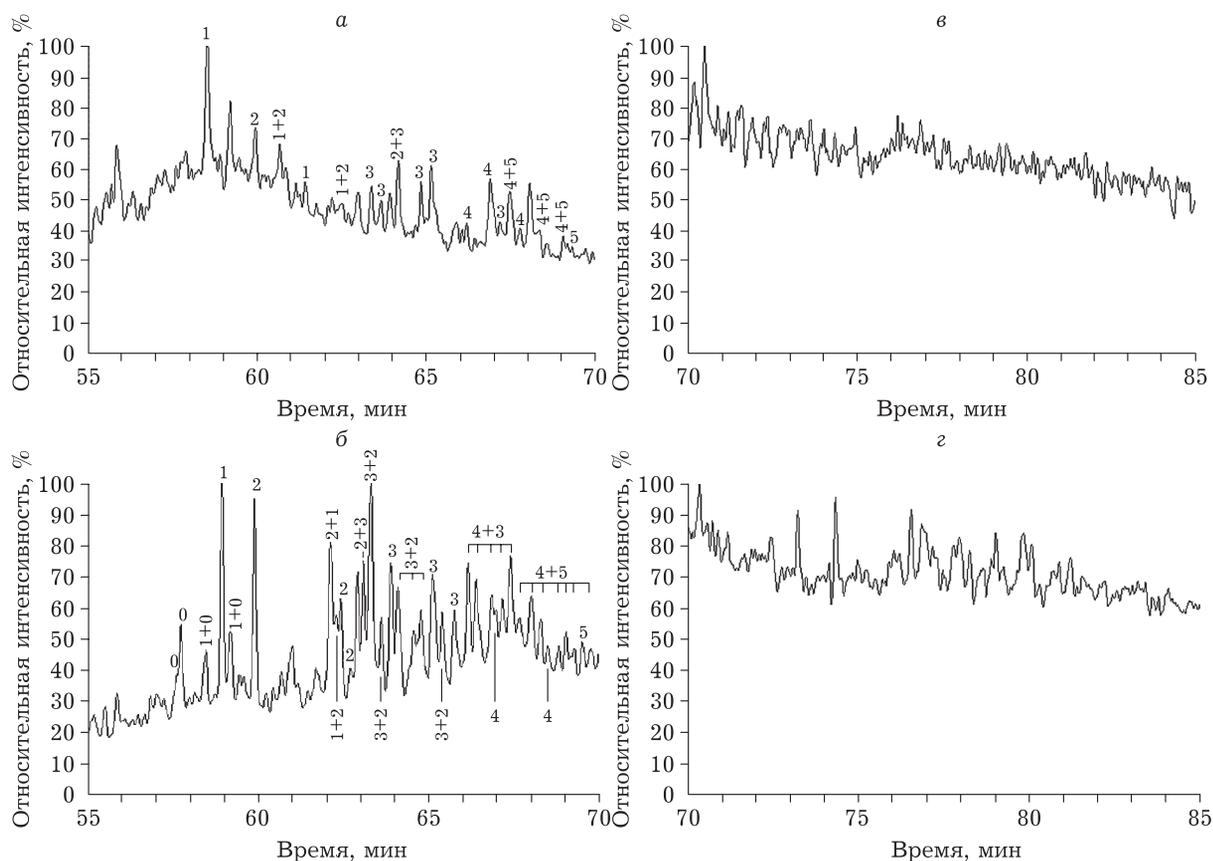


Рис. 5. Масс-хроматограммы ЭАО-0 (а, в) и ЭАО-СКВ (б, г) по характеристическим ионам азапиренов с m/z 203, 217, 231, 245, 259, 273, 287 (а, б) и азабензопиренов с m/z 253, 267, 28, 295, 309, 323, 337 (в, г). Цифры соответствуют суммарному числу атомов углерода в алкильных заместителях молекулы. Обозн. см. рис. 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые представлены результаты анализа структурно-группового и молекулярного состава низкомолекулярных азотсодержащих соединений основного характера в мальтенах высокосернистого природного асфальтита и ЖП его конверсии в СКВ при 400 °С и 40 МПа в присутствии добавки гидроксида калия. При деструкции САВ асфальтита при его конверсии в СКВ генерируется дополнительная порция низкомолекулярных АО. Об этом свидетельствует гораздо более высокий по сравнению с исходным асфальтитом выход кислотного экстракта (2.95 и 0.61 % соответственно). Структурно-групповой и молекулярный состав АО в экстрактах, выделенных из мальтенов исходного асфальтита и жидких продуктов его СКВ-конверсии, различен. В частности, среди идентифицированных типов АО (хинолины, тиофенохинолины, бензохинолины, бензотиофенохинолины, бензоакридины, азапирены) в жидких продуктах СКВ-конверсии содержание тиофе-

нохинолинов по отношению к хинолинам возрастает в 1.2 раза, а бензохинолинов и бензоакридинов – в 1.5 раза. Меняется ММР и изомерный состав гомологов большинства типов изученных соединений. Среди перечисленных идентифицированных АО в продуктах конверсии наблюдается появление и/или увеличение доли низкомолекулярных (в том числе незамещенных) структур по сравнению с долей других гомологов. Появление и/или изменение состава перечисленных типов АО в продуктах конверсии свидетельствует о наличии таких азот- и азотсеросодержащих структурных фрагментов в молекулах САВ природного асфальтита.

Полученная информация о более высоком содержании АО в жидких продуктах СКВ-конверсии изученного асфальтита и увеличении в структурно-групповом составе АО относительного содержания поликонденсированных структур может быть использована при выборе вариантов дальнейшего каталитического облагораживания продуктов конверсии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Большаков Г. Ф. Азоторганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1988. 214 с.
2. Pashigreva A. V., Klimov O. V., Bukhtiyarova G. A., Kochubey D. I., Prosvirin I. P., Chesalov Yu. A., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. High-active hydrotreating catalysts for heavy petroleum feeds: intentional synthesis of CoMo sulfide particles with optimal localization on the support surface // *Catal. Today*. 2010. Vol. 150, No. 3–4. P. 164–170.
3. 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* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, No. 14. P. 5718–5727.
4. Li S., Liu N. The transformation of basic nitrogen compounds in coker gas oil during catalytic cracking // *Pet. Sci. Technol.* 2017. Vol. 35, No. 11. P. 1141–1145.
5. Chen X. B., Liu Y., Li S., Feng X., Shan H., Yang C. Structure and composition changes of nitrogen compounds during the catalytic cracking process and their deactivating effect on catalysts // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3659–3668.
6. Prado G. H., Rao Y., de Klerk A. Nitrogen removal from oil: a review // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 1. P. 14–36.
7. Chen X., Liu Y., Li S., Feng X., Shan H., Yang C. Structure and composition changes of nitrogen compounds during the catalytic cracking process and their deactivating effect on catalysts // *Energy Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 4. P. 3659–3668.
8. Liu M., Zhang L.-Z., Zhang C., Yuan S.-H., Zhao D.-Z., Duan L.-H. Transformation of nitrogen-containing compounds in atmospheric residue by hydrotreating // *Korean J. Chem. Eng.* 2018. Vol. 35, No. 2. P. 375–382.
9. 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. P. 2826–2837.
10. Mikhaylova P., de Oliveira L. P., Merdrignac 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. 323. Art. 124302.
11. Mao J., Pacheco C. R., Traficante D. D., Rosen W. Identification and characterization of nitrogen compounds in Brazilian diesel oil by particle beam l.c.-m.s. // *Fuel*. 1995. Vol. 74, No. 6. P. 880–887.
12. Lauer J. C., Valles Hernandez D. H., Cagniant D. Improved characterization of coal tar distillation cuts (200–500 °C): 2. Capillary g.c.-m.s. determination of neutral and basic nitrogen aromatic compounds and hydroxylated aromatic compounds // *Fuel*. 1988. Vol. 67, No. 10. P. 1446–1455.
13. Philp R. P., Bakel A. Heteroatomic compounds produced by pyrolysis of asphaltenes, coals, and source rocks // *Energy Fuels*. 1988. Vol. 2, No. 1. P. 59–64.
14. Bakel A. J., Philp R. P. The distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // *Org. Geochem.* 1990. Vol. 16, No. 1–3. P. 353–367.
15. Granda M., Menéndez R., Moinelo S. R., Bermejo J., Snape C. E. Mass spectrometric characterization of polynuclear aromatic nitrogen compounds in coal tar pitches separated by extrography // *Fuel*. 1993. Vol. 72, No. 1. P. 19–23.
16. Kong J., Wei X.-Y., Yan H.-L., Li Z.-K., Zhao M.-X., Li Y., Zong Z.-M. Analysis of extractable basic nitrogen compounds in Buliangou subbituminous coal by positive-ion ESI FT-ICR MS // *Fuel*. 2015. Vol. 159. P. 385–391.
17. Li P., Zong Z.-M., Li Z.-K., Wang Y.-G., Liu F.-J., Wei X.-Y. Characterization of basic heteroatom-containing organic compounds in liquefaction residue from Shenmu–Fugu subbituminous coal by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Fuel Process. Technol.* 2015. Vol. 132. P. 91–98.
18. Chacón-Patiño M. L., Blanco-Tirado C., Orrego-Ruiz J. A., Gómez-Escudero A., Combariza M. Y. Tracing the compositional changes of asphaltenes after hydroconversion and thermal cracking processes by high-resolution mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2015. Vol. 29, No. 10. P. 6330–6341.
19. Герасимова Н. Н., Мин П. 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.
20. Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин П. С. Превращения азоторганических оснований смолистых компонентов нефти Крапивинского месторождения при термическом воздействии // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329, № 11. С. 17–24.
21. Герасимова Н. Н., Мин П. С., Сагаченко Т. А. Термические превращения азоторганических оснований смолистых компонентов нефтей различных типов // *Журн. Сибирского федер. ун-та. Сер.: Химия*. 2019. Т. 12, № 2. С. 231–239.
22. Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин П. С., Федорова Т. В. Азотистые основания смол битуминозной нефти Ашальчинского месторождения Татарстана и их превращения при термической обработке // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 3. С. 246–251.
23. Герасимова Н. Н., Сагаченко Т. А., Мин П. С. Изменения состава и строения азотистых оснований смолистых компонентов тяжелой нефти Нурлатского месторождения в процессе термического разложения // *Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2023. Т. 334, № 11. С. 187–197.
24. Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S. Transformations of oil asphaltenes in supercritical hexane // *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 2051. Art. 020139.
25. Gerasimova N. N., Kovalenko E. Yu., Sagachenko T. A., Min R. S., Patrakov Yu. F. Products of thermal degradation of asphaltenes of heavy oil from the Ashalchinskoye oilfield in supercritical hexane // *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2310. Art. 020105.
26. Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S. Nitrogen-containing bases of products of thermal conversion of asphaltenes of bituminous oil from the Ashalchinskoye oilfield in supercritical solvent // *AIP Conf. Proc.* 2020. Vol. 2310. Art. 020106.
27. Kovalenko E. Yu., Gerasimova N. N., Sagachenko T. A., Min R. S., Patrakov Yu. F. Characteristics of products of thermal decomposition of heavy oil asphaltenes under supercritical conditions // *Energy Fuels*. 2020. Vol. 34, No. 8. P. 9563–9572.
28. Герасимова Н. Н., Классен А. С., Мин П. С., Сагаченко Т. А. Азотсодержащие основания смол тяжелой нефти Усинского месторождения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2016. Т. 24, № 6. С. 739–744.
29. Антипенко В. П., Гончаров И. В., Рокосов Ю. В., Борисова Л. С. Состав продуктов превращения высокосернистого асфальтита в сверхкритической воде // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2011. Т. 6, № 3. С. 15–34.
30. Антипенко В. П. Термические превращения высокосернистого природного асфальтита: геохимические и технологические аспекты. Новосибирск: Наука, 2013. 184 с.
31. Kozhevnikov I. V., Nuzhdin A. L., Martyanov O. N. Transformation of petroleum asphaltenes in supercritical water // *J. Supercrit. Fluids*. 2010. Vol. 55, No. 1. P. 217–222.

32. 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 Conf. Proc. 2018. Vol. 2051. Art. 020021.
33. Sample S. D., Lighter D. A., Buchardt O., Djerassi K. Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXXIV. Mass spectral fragmentation of alkylquinolines and isoquinolines // J. Org. Chem. 1967. Vol. 32, No. 4. P. 997–1005.
34. Draper P. M., MacLean D. B. Mass spectra of alkylquinolines // Can. J. Chem. 1968. Vol. 46, No. 9. P. 1487–1497.
35. Novotny M., Kump R., Merli F., Todd L. J. Capillary gas chromatography/mass spectrometric determination of nitrogen aromatic compounds in complex mixtures // Anal. Chem. 1980. Vol. 52, No. 3. P. 401–406.
36. Schmitter J. M., Colin H., Excoffier J. L., Arpino P., Guiochon G. Identification of triaromatic nitrogen bases in crude oils // Anal. Chem. 1982. Vol. 54, No. 4. P. 769–772.
37. Schmitter J. M., Ignatiadis I., Arpino P. J. Distribution of diaromatic nitrogen bases in crude oils // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. Vol. 47, No. 11. P. 1975–1984.
38. Ignatiadis I., Schmitter J. M., Arpino P. Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse–spectrometrie de masse de composés azotes d’une huile lourde desasphaltée. Evolution de leur distribution apres un hydrotraitement catalytique // J. Chromatogr. A. 1985. Vol. 324. P. 87–111. (In French).
39. Schmitter J. M., Arpino P. J. Azaarenes in fuels // Mass Spectrom. Rev. 1985. Vol. 4, No. 1. P. 87–121.
40. Fedyeva O. N., Antipenko V. R., Vostrikov A. A. Conversion of sulfur-rich asphaltite in supercritical water and effect of metal additives // J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 88. P. 105–116.
41. 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.

Поступила в редакцию 17.06.2024

Одобрена после рецензирования 30.08.2024

Принята к публикации 25.09.2024