

УДК 665.61

## АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ 140...350 °С ТОВАРНОЙ СМЕСИ ЮРСКИХ НЕФТЕЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ ДО И ПОСЛЕ ЕЕ ГИДРООЧИСТКИ

Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко\*

Томский политехнический университет

\*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

*Изучено распределение низкомолекулярных азотсодержащих оснований в исходной и гидроочищенной дизельных фракциях. Показано, что в процессе гидроочистки достигается частичное удаление сильноосновных азотсодержащих соединений. В гидроочищенном продукте отсутствуют высокополярные основания и существенно ниже, чем в исходном сырье, содержание оснований с сильно экранированным атомом азота. В составе сильноосновных соединений исходной и гидрообработанной дизельных фракций установлены  $C_3$ - $C_9$ -алкилхинолины и  $C_2$ - $C_4$ -алкилбензохинолины. Процесс гидроочистки сопровождается увеличением доли слабо алкилированных хинолинов  $C_3$ - $C_4$  и снижением относительного количества хинолинов с более развитым алкильным замещением ( $C_5$ - $C_9$ ). Алкилбензохинолины подвергаются перераспределению в меньшей степени. В исходной и гидрообработанной дизельных фракциях доминируют  $C_3$ -бензохинолины. В составе алкилбензохинолинов обоих дистиллятов идентифицированы 2,3- и 2,4-диметил-бензо(h)хинолины и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин. Высокая стабильность этих структур может быть связана со стерическим затруднением атома азота из-за наличия метильного заместителя в  $\alpha$ -положении.*

### Введение

Для получения высококачественных дизельных топлив, отвечающих современным конструкционным особенностям двигателей и экологическим требованиям, прямогонные дистилляты подвергают процессам каталитического облагораживания, главным образом, гидроочистке [1, 2]. При гидроочистке из дизельных фракций удаляются органические соединения серы и азотсодержащие гетероциклические компоненты [1–3]. Процесс деазотирования нельзя рассматривать однозначно. С одной стороны, разрушение азотистых соединений (АС) играет положительную роль, так как, аналогично сернистым компонентам, они ухудшают эксплуатационные характеристики топлив, а продукты их сгорания отравляют окружающую среду и вредят здоровью человека [1–3]. С другой стороны, присутствие азотистых оснований (АО) в углеводородных средах может способствовать стабилизации нефтепродуктов, так как известно, что они проявляют антикоррозионные и антиокислительные свойства [4–6]. Поведение отдельных АО, в частности их устойчивость к разрушению, зависит от структурных характеристик этих соединений [5]. В связи с этим представляют интерес работы, направленные на изучение изменений состава АО в процессе гидроочистки.

В статье приводятся результаты сравнительного исследования низкомолекулярных АО в исходной и гидроочищенной дизельных фракциях.

### Экспериментальная часть

Исследования выполнены на широкой фракции 140...350 °С, полученной на Каргасокской нефтеперегонной установке из товарной смеси юрских нефтей, добытых в Томской области.

Содержание азоторганических оснований ( $N_{\text{осн}}$ ) определяли методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [7].

АО экстрагировали раствором серной кислоты в разбавленной уксусной кислоте при соотношении реагентов  $H_2SO_4:CH_3COOH:H_2O=25:37,5:37,5$  [8, 9]. В соответствии с методикой выделенные соединения (К – концентрат) представлены высокоароматичными сильноосновными компонентами.

Основания К разделяли на оксиде алюминия, деактивированном 3,75 об. %  $H_2O$  [10]. Такой прием позволяет дифференцировать АО по хроматографической подвижности, которая согласно [11] зависит от степени экранирования электронной пары атома азота в молекулах основных АС. Элюирование осуществляли бинарными смесями растворителей, для приготовления которых использовали н-гексан ( $\epsilon^0=0,01$ ), четыреххлористый углерод ( $\epsilon^0=0,18$ ), хлороформ ( $\epsilon^0=0,40$ ) и этанол ( $\epsilon^0=0,88$ ). Объемные соотношения компонентов в подвижной фазе с заданной элюирующей силой рассчитывали по [12]. Контроль за процессом разделения вели по величине оптической плотности на спектрофотометре «Specol-21» при  $\lambda=325$  нм. Получали фракции  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$ , элюируемые системами растворителей с  $\epsilon^0_{\text{AB}}=0,05, 0,35$  и  $0,65$  соответственно.

Индивидуальный состав АО определяли методом хромато-масс-спектрометрии на приборе R10-10С фирмы NERMAG (Франция) с системой сбора и обработки данных Spectral-500. Разделение основных соединений проводили на кварцевой капиллярной колонке 30,0×0,32 мм с неподвижной фазой SE-54, с гелием в качестве газа-носителя. Масс-спектры получали при энергии ионизации 70 эВ. Температура ионизационной камеры – 230 °С; время развертки спектра – 0,4 с; диапазон регистрируемых масс – 33–450. Идентификацию АО осуществляли путем сравнения со спектрами, полученными на однотипных фазах [13, 14].

Гидроочистку дизельной фракции проводили на промышленном катализаторе РК-442 при температуре 390 °С, давлении 20 атм, объемной скорости потока сырья 2 ч<sup>-1</sup>, соотношении водород/сырье 400 нм<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

**Результаты и их обсуждение**

По данным неводного потенциометрического титрования содержание  $N_{\text{осн.}}$  в исходной дизельной фракции составляет 0,006 мас. %, в гидрообработанной – 0,002 мас. %. Снижение концентрации основного азота свидетельствует о частичном (на 67 %) удалении АО в условиях гидроочистки.

С помощью кислотной экстракции из исходного и гидрообработанного дистиллятов выделено, соответственно, 83,5 и 87,8 отн. % АО, табл. 1. Из этих данных следует, что основная часть АО обоих дистиллятов представлена низкомолекулярными высокоароматичными соединениями. При этом доля указанных соединений в составе оснований гидроочищенного продукта несколько выше, чем в исходной дизельной фракции.

**Таблица 1.** Распределение азотсодержащих оснований исходного и гидроочищенного дистиллятов по продуктам выделения и хроматографического фракционирования

Продукт ( $\varepsilon_{\text{AB}}$ )	Исходный дистиллят			Гидроочищенный дистиллят		
	Выход, мас. %	Содержание $N_{\text{осн.}}$ , %		Выход, мас. %	Содержание $N_{\text{осн.}}$ , %	
		мас.	отн.		мас.	отн.
К	0,111	4,51	83,5	0,032	5,49	87,8
$\Phi_1$ (0,05)	0,041	4,43	30,3	0,002	5,10	5,1
$\Phi_2$ (0,35)	0,062	4,76	49,2	0,030	5,51	82,7
$\Phi_3$ (0,65)	0,008	3,00	4,0	нет	–	–

Результаты разделения на оксиде алюминия свидетельствуют о том, что среди выделенных оснований присутствуют соединения с различной хроматографической подвижностью. Соотношение таких соединений в исходном и гидроочищенном дистиллятах не одинаково. Как следует из данных табл. 1, АО исходного дистиллята распределяются по трем хроматографическим фракциям. Большая их часть (49,2 отн. %) переходит во фракцию  $\Phi_2$ . С наименее удерживаемыми соединениями фракции  $\Phi_1$  связано 30,3 отн. % основного азота. На долю наиболее полярных оснований ( $\Phi_3$ ) приходится только 4,0 отн. % АО. Соединения, выделенные из гидроочищенного дистиллята, распределяются по двум фракциям, табл. 1. В процессе гидроочистки исчезают полярные соединения  $\Phi_3$ . Резко (до 5,1 отн. %) снижается доля основного азота, приходящегося на соединения фракции  $\Phi_1$ . Практически все основания (82,7 отн. %) элюируются во фракцию  $\Phi_2$ .

Снижение выхода фракции  $\Phi_1$  с 0,041 мас. % в исходном дистилляте до 0,002 мас. % в гидроочищенном свидетельствует о том, что составляющие ее основания исходного дистиллята, преимущественно представлены структурами, которые легко подвергаются дезазотированию. Удаление сильнополярных соединений фракции  $\Phi_3$ , вероятно всего, связано с их сорбцией на катализаторе. В составе таких соединений могут присутствовать гибридные структуры, в частности азотсесодержащие [9, 15], способные вступать во взаимо-

действие с активными центрами каталитической системы [1, 3]. Сравнительно малое изменение выхода фракции  $\Phi_2$  (с 0,062 до 0,030 мас. %) говорит о том, что в ее составе преобладают основания с относительно высокой устойчивостью к гидрогенизации [1, 13].

Методом хромато-масс-спектрометрии установлено, что среди оснований фракций  $\Phi_2$  обоих дистиллятов присутствуют алкилхинолины и алкилбензохинолины (табл. 2, 3).

В обоих образцах алкилхинолины представлены гомологами  $C_3-C_9$  ( $m/z=171-255$ ) (табл. 2). Для исходного и для гидроочищенного дистиллятов отмечено повышенное содержание  $C_4-C_6$ -алкилхинолинов. Однако максимумы в их распределении различны. До гидроочистки в составе алкилхинолинов преобладают гомологи  $C_6$ . Во фракции  $\Phi_2$  гидрообработанного продукта максимальное содержание приходится на гомологи  $C_4$ . Кроме того, в гидроочищенном дистилляте выше, чем в исходном, относительное количество  $C_3-C_4$ - и ниже доля  $C_5-C_9$ -алкилхинолинов.

**Таблица 2.** Состав алкилхинолинов фракции  $\Phi_2$  исходного и гидроочищенного дистиллятов

Молекулярная масса	Брутто формула	Структура*	Содержание относительно суммы алкилхинолинов $\Phi_2$ дистиллята, %	
			Исходного	Гидроочищенного
171	$C_{12}H_{21}N$	$C_3$ -хинолины	4,1	10,1
185	$C_{13}H_{23}N$	$C_4$ -хинолины	19,1	29,7
199	$C_{14}H_{25}N$	$C_5$ -хинолины	21,1	18,4
213	$C_{15}H_{27}N$	$C_6$ -хинолины	29,1	24,1
227	$C_{16}H_{29}N$	$C_7$ -хинолины	14,5	10,0
241	$C_{17}H_{31}N$	$C_8$ -хинолины	6,3	4,0
255	$C_{18}H_{33}N$	$C_9$ -хинолины	5,7	3,7

\*данные [13]

Алкилбензохинолины в обоих дистиллятах представлены (таблица 3) гомологами  $C_2-C_4$  ( $m/z=207-235$ ) с максимальным содержанием  $C_3$ -алкилбензохинолинов. Отличия между образцами заключаются в том, что в гидрообработанной фракции, по сравнению с исходной, выше доля  $C_2$ -алкилбензохинолинов и ниже относительное количество структур с более развитым алкильным замещением ( $C_4$ -алкилбензохинолинов).

На примере распределения  $C_2$ - и  $C_3$ -алкилбензохинолинов показано, что условия гидроочистки не влияют на изомерный состав АО, табл. 3. Сравнение с литературными данными [14] позволило установить, что серии  $m/z=207, 221$  в обоих дистиллятах представлены только метилзамещенными бензохинолинами. В исходной и гидрообработанной дизельных фракциях определено по шесть изомеров диметилбензохинолинов и по одиннадцать изомеров триметилбензохинолинов. Среди диметилбензохинолинов в обоих образцах достоверно идентифицированы 2,4- и 2,3-диметилбензо(h)хинолины, среди триметилбензохинолинов – только 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин. Присутствие этих изомеров в исходной и гидрообработанной дизельных фракциях пра-

**Таблица 3.** Состав алкилбензохинолинов фракций  $\Phi_2$  исходного и гидроочищенного дистиллятов

Молекулярная масса	Брутто формула	Структура*	Содержание относительно суммы алкилхинолинов $\Phi_2$ дистиллята, %	
			Исходного	Гидроочищенного
207	$C_{15}H_{13}N$	<b><math>C_2</math>-бензохинолины:</b>	<b>25,5</b>	<b>31,5</b>
		Диметилбензохинолин	0,9	1,3
		Диметилбензохинолин	1,4	1,0
		Диметилбензохинолин	3,2	3,6
		2,4-диметил-бензо(h)хинолин	11,9	16,4
		2,3-диметил-бензо(h)хинолин	7,0	7,7
221	$C_{16}H_{15}N$	<b><math>C_3</math>-бензохинолины:</b>	<b>44,3</b>	<b>41,7</b>
		Триметилбензохинолин	0,6	0,4
		Триметилбензохинолин	1,2	1,4
		Триметилбензохинолин	1,1	1,0
		Триметилбензохинолин	3,3	2,0
		Триметилбензохинолин	6,4	6,3
		Триметилбензохинолин	5,0	4,6
		Триметилбензохинолин	6,6	5,9
		2,4,6-триметил-бензо(h)хинолин	7,6	7,8
		Триметилбензохинолин	7,7	7,5
235	$C_{17}H_{17}N$	<b><math>C_4</math>-бензохинолины</b>	<b>30,2</b>	<b>26,8</b>
		Триметилбензохинолин	3,7	3,6
		Триметилбензохинолин	1,1	1,3

\* – данные [14]

вомочно, так как азаарены, имеющие метильный заместитель в  $\alpha$ -положении к атому азота, устойчивы к гидрогенизации [13]. Среди идентифицированных изомеров доминирует 2,4-диметилбензо(h)хинолин,

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Багрий Е.И., Нехаев А.И. Нефтехимия и защита окружающей среды (обзор) // Нефтехимия. – 1999. – Т. 39. – № 2. – С. 83–97.
- Величина Л.М., Восьмериков А.В. Современное состояние проблемы производства малосернистых моторных топлив в мире и пути ее решения // Химическая технология. – 2005. – № 10. – С. 7–15.
- Schmitter J.M., Ignatiadis I., Dorbon M., Arpino P.J., Guiochon G., Toulhoat H., Huc A. Identification of Nitrogen Bases in a Coker Gas Oil and Influence of Catalytic Hydrotreatment on Their Composition // Fuel. – 1984. – V. 63. – P. 557–564.
- Давыдов П.И., Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А. Исследование влияния азотистых оснований на термоокислительную стабильность топлив при повышенных температурах // Химия и технология топлив и масел. – 1962. – № 10. – С. 20–26.
- Большаков Г.Ф. Азоторганические соединения нефти. – Новосибирск: Наука, 1988. – 215 с.
- Герасимова Н.Н. Азотистые основания самотлорской нефти: Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1988. – 179 с.
- Безингер Н.Н., Гальперн Г.Д. Функциональный анализ азотистых соединений нефти // Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных: Сб. 1. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – С. 141–169.
- Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А., Огородников В.Д. Выделение и фракционирование азотистых оснований из нефти // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 32–38.

табл. 3. В гидрообработанном дистилляте его относительное содержание несколько выше (16,4 отн. %), чем в исходном (11,9 отн. %). Существенных различий в относительном количестве 2,3-диметилбензо(h)хинолина (7,7 и 7,0 отн. %) и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолина (7,8 и 7,6 отн. %) в дизельной фракции до и после гидроочистки не наблюдается.

## Выводы

Показано, что в условиях гидроочистки из дистиллятной фракции 140...350 °С юрских нефтей Западной Сибири частично (на 67 %) удаляются сильноосновные азотистые соединения. В гидроочищенном продукте отсутствуют высокополярные азотистые основания и существенно ниже, чем в исходном сырье, содержание соединений с экранированным атомом азота. В составе термодинамически стабильных оснований гидрообработанного продукта идентифицированы гомологические серии алкилхинолинов ( $C_3$ – $C_9$ ,  $m/z=171$ –255) и алкилбензохинолинов ( $C_2$ – $C_4$ ,  $m/z=207$ –235). Присутствие этих же соединений установлено и в исходном дистилляте. Процесс гидроочистки сопровождается увеличением доли слабоалкилированных алкилхинолинов ( $C_3$ – $C_4$ ) и снижением относительного количества хинолинов с более развитым алкильным замещением ( $C_5$ – $C_9$ ). Алкилбензохинолины подвергаются перераспределению в меньшей степени. В исходном и гидрообработанном дистиллятах доминируют гомологи  $C_3$ . В составе алкилбензохинолинов обоих дистиллятов идентифицированы 2,3- и 2,4-диметил-бензо(h)хинолины и 2,4,6-триметилбензо(h)хинолин. Высокая стабильность этих структур может быть связана со стерическим затруднением атома азота из-за наличия метильного заместителя в  $\alpha$ -положении.

- Туров Ю.П., Герасимова Н.Н., Сагаченко Т.А., Бейко О.А. Групповой состав низкомолекулярных азотистых оснований самотлорской нефти // Нефтехимия. – 1987. – Т. 27. – № 1. – С. 39–44.
- Сагаченко Т.А., Гришанова Л.А., Герасимова Н.Н., Лукьянов В.И., Сваровская Л.И. Биодegradация азотсодержащих соединений нефти // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – № 7. – С. 189–193.
- Snyder L.R. Linear elution adsorption chromatography. II. Compound separability with alumina as adsorbent // J. Chromatogr. – 1961. – V. 6. – № 1. – P. 22–52.
- Лукьянов В.И., Бейко О.А. Анализ нефтяных азотистых соединений по типам методом жидкостной адсорбционной хроматографии с линейным элюированием. // Проблемы химии нефти: Сб. науч. тр. / Под ред. Г.Ф. Большакова. – Новосибирск: Наука, 1992. – С. 56–64.
- Ignatiadis I., Schmitter J.M., Arpino P.J. Separation et identification par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie en phase gazeuse-spectrometrie de masse de composés azotes d'une huile lourde desasphaltee // J. Chromatogr. – 1985. – V. 324. – № 1. – P. 87–111.
- Bakel A.J., Philp R.P. Distribution and quantitation of organonitrogen compounds in crude oils and rock pyrolysates // Org. Geochem. – 1990. – V. 16. – № 1–3. – P. 353–367.
- Герасимова Н.Н., Коваленко Е.Ю., Сагаченко Т.А. Распределение и состав азотсодержащих соединений в нефтях нижнесреднеюрских отложений Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 507–514.