

## СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ АСФАЛЬТЕНОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С ВЫСОКИМ И НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ

© 2022 г. С. Г. Якубова<sup>1,\*</sup>, Г. Р. Абилова<sup>1</sup>, Э. Г. Тазеева<sup>1</sup>, Д. И. Тазеев<sup>1</sup>,  
Н. А. Миронов<sup>1</sup>, Д. В. Милордов<sup>1</sup>, М. Р. Якубов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, г. Казань, 420088 Россия  
\*E-mail: yakubovasg@mail.ru

Поступила в редакцию 19 июля 2021 г.  
После доработки 7 ноября 2021 г.  
Принято к публикации 2 декабря 2021 г.

На примере тяжелой нефти Смородинского месторождения (Россия) с высоким содержанием ванадия и тяжелой нефти месторождения Варадеро (Куба) с низким содержанием ванадия проведено изучение состава очищенных ванадилпорфиринов, извлекаемых из асфальтенов. На основе сравнения ИК-Фурье спектров асфальтенов выявлены особенности их структурно-группового состава. Содержание ванадия в асфальтенах тяжелой нефти Смородинского месторождения выше в 19 раз по сравнению с тяжелой нефтью месторождения Варадеро. Для выделения и очистки ванадилпорфиринов из асфальтенов использовали экстракцию N,N-диметилформамидом (ДМФА) с последующей двухстадийной колоночной хроматографией на силикагеле и сульфокатионите. Методами масс-спектрометрии МАЛДИ, ИК-Фурье и УФ-видимой спектроскопии выявлены особенности состава концентратов ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов тяжелых нефтей с различным содержанием ванадия.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть, ванадий, асфальтены, ванадилпорфирины, экстракция, хроматография

**DOI:** 10.31857/S002824212201004X

Высокое содержание смол и асфальтенов в тяжелых нефтях (ТН) зачастую определяет их товарные характеристики и выбор технологических процессов для их добычи и переработки [1]. Современные инструментальные методы в исследовании нефтей дают возможность получать количественные показатели, характеризующие свойства нефти в целом, а также отдельных фракций. Так, например, содержание и соотношение ванадия, никеля и других металлов в нефти может дать важную информацию об источнике скопления нефти, особенно в сочетании с характеристиками биомаркеров. Металлопорфирины, являясь биомаркерами, и оставаясь в неизменном виде в процессах формирования нефтяных залежей, несут информацию о преобразованности нефтей, нефтематеринских пород, а также термической зрелости отложений и нефтей [2–4]. Нефтяные металлопорфирины представлены

преимущественно ванадил- и никельпорфириновыми комплексами. Основными гомологическими сериями являются этио-, дезоксофиллоэритрозтио- (ДФЭП), дициклодезоксофиллоэритрозтио- (ДиДФЭП) порфирины, а также их родо-производные (Родо-Этио, Родо-ДФЭП и Родо-ДДФЭП) [5]. Авторами работы [6] установлено, что ванадилпорфирины, выделенные из асфальтенов, содержат более высокую долю гомологов ДФЭП, чем ванадилпорфирины, выделенные из тяжелого нефтяного остатка. Отношение дезоксофиллоэритрозтиопорфиринов к этиопорфиринам используют в качестве важного параметра для исследования источника нефти и ее зрелости. Источником порфиринов ДФЭП-типа является хлорофилл и преобладание порфиринов такого типа характерно для нефтей с низкой зрелостью [7, 8], которые формировались в карбонатных нефтематеринских породах с низким

содержанием глины и высоким содержанием серы в органическом веществе. Для нефтей с низкой зрелостью также характерно повышенное содержание ванадия и никеля [4].

Другой причиной высокого интереса исследователей к порфиринам являются их уникальные фотофизические и каталитические свойства. Область возможного применения порфиринов чрезвычайно обширна. В последние годы наиболее активно развиваются такие направления их использования, как катализ [9–12], энергетика [13] и медицина [5–16]. Порфирины из нефтяного сырья могут стать перспективной альтернативой дорогостоящим синтетическим порфиринам. Для идентификации и количественного определения нефтяных металлопорфиринов используются общие аналитические методы: ультрафиолетовая и видимая (УФ-видимая) спектроскопия и масс-спектрометрия [4, 17]. Однако, тяжелые фракции нефти (смолы и асфальтены), в которых концентрируются металлопорфирины, имеют чрезвычайно сложный компонентный состав. Для масс-спектрометрического исследования нефтяных металлопорфиринов требуется их предварительное выделение или концентрирование. Полное отделение петропорфиринов от примесей затруднено и является серьезным препятствием в проведении масштабных исследований в области прикладных направлений, поскольку для получения высокочистых ванадилпорфиринов требуется проведение трудоемкой процедуры предварительного выделения из асфальтенов полярной фракции с последующим многостадийным хроматографическим извлечением ванадилпорфиринов на традиционных сорбентах (силикагель, алюмогель) в градиентном режиме элюирования [18]. В этом случае хроматографическая очистка требует тщательного подбора состава элюентов и высоких расходов адсорбента и органических растворителей, что существенно ограничивает перспективу извлечения очищенных нефтяных ванадилпорфиринов для различных прикладных задач.

Ранее нами [19–22] был разработан более простой и эффективный подход, ключевым этапом которого является хроматографическая очистка ванадилпорфиринового концентрата на сульфокатионите. В качестве сульфокатионита было предложено использовать силикагель, модифицированный серной кислотой, а также сульфирован-

ные асфальтены [23]. Данный подход позволяет извлекать широкую фракцию ванадилпорфиринов (50–70%) высокой спектральной чистоты из нефтяных асфальтенов. Однако до настоящего времени остается неизученным вопрос об особенностях состава ванадилпорфиринов в нефтяных асфальтенах с различным содержанием ванадия. В соответствии с этим проведено исследование по выявлению различий в составе ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов тяжелых нефтей различных месторождений. Для исследования выбраны тяжелые нефти Смородинского месторождения (Волго-Уральский нефтегазоносный бассейн) и месторождения Варадеро (Северо-Кубинский нефтегазоносный бассейн), которые значительно различаются по содержанию ванадия.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все растворители и реагенты имели квалификацию не ниже «х. ч.». В качестве адсорбента применяли силикагель марки АСКГ (ГОСТ 3956-76), который перед использованием осушали в течение 5 ч при 150°C.

В качестве объектов исследования были выбраны две ТН различных продуктивных комплексов – Смородинского месторождения, Россия (ТН № 1) и месторождения Варадеро, Куба (ТН № 2) – и выделенные из них асфальтены.

Для выделения асфальтенов 10 г обезвоженной нефти разбавляли 40-кратным по объему количеством *n*-гексана и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов раствор оставляли стоять в темном месте в течение 24 ч. Осадок асфальтенов отфильтровывали, переносили его в патрон из фильтровальной бумаги и помещали в аппарат Сокслета для отмывки асфальтенов от соэкстрагированных мальтенов. Промывку асфальтенов проводили *n*-гексаном до полного исчезновения окраски вытекающего растворителя. Асфальтены, отмытые от окклюдированных мальтенов, вымывали из патрона бензолом, растворитель отгоняли и доводили асфальтены до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80°C.

ДМФА-экстракт асфальтенов получали в соответствии с разработанным нами ранее методом осадительной экстракции [24]. Метод заключался в растворении асфальтенов в минимальном коли-

честве бензола, добавлении 10-кратного избытка ДМФА, кипячении полученной смеси с обратным холодильником в течение 10 мин и хранении при  $-18^{\circ}\text{C}$  в течение нескольких суток до полного завершения выпадения остатка. Фильтрат, содержащий ванадилпорфирины (ВП) и растворимые в ДМФА компоненты асфальтенов, концентрировали на роторном испарителе, затем растворяли в хлороформе и промывали водой для удаления остатков ДМФА. Полученный ДМФА-экстракт после отгонки хлороформа доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при  $60^{\circ}\text{C}$ .

Первичный концентрат (ПК) ВП из ДМФА-экстракта асфальтенов получали методом колоночной хроматографии [19]. Навеску экстракта ДМФА растворяли в минимальном количестве бензола и помещали в колонку ( $60 \times 1$  см), заполненную силикагелем, и элюировали растворителями с повышающейся полярностью. Сначала элюирование проводили бензолом со скоростью 6–9 капель в секунду до значительной потери окраса выходящего раствора для удаления фракций не содержащих никель- и ванадилпорфирины (желтый и желто-зеленый цвет) и содержащих никельпорфирины (оранжевый цвет). Далее проводили элюирование по 100 мл смесью бензол : трихлорметан в различных соотношениях – 80 : 20, 60 : 40, 40 : 60, 20 : 80, после чего элюирование вели чистым трихлорметаном. Фракции, содержащие ВП, объединяли и отгоняли растворитель под вакуумом [20].

Хроматографическую очистку ПК с целью извлечения очищенных ВП (purified vanadyl porphyrins – рVP-концентрат), проводили на сульфокатионите с необходимым содержанием серной кислоты. Стеклообразную колонку с внутренним диаметром 12 мм ( $20 \text{ см}^3$ ) заполняли сорбентом (силикагель, пропитанный 25%-ным водным раствором серной кислоты) и после пропитки хлороформом вносили 11.5 мг ПК с дальнейшим элюированием хлороформом. Объем элюента – 100 мл, скорость элюирования  $\sim 2$  мл/мин. Остатки ВП вымывали из колонки 10%-ным раствором изопропанола в хлороформе. Для спектрофотометрирования полученных фракций отгоняли растворитель до постоянной массы, после чего их снова растворяли в равных объемах хлороформа.

Спектры электронного поглощения в УФ и видимом (УФ-видимый) диапазонах снимали на

Spectrophotometer PE-5400 UV (Экрос, Россия) в диапазоне от 400 до 650 нм в кварцевых кюветках вместимостью 5 мл с толщиной слоя раствора 1 см. Для учета поглощения компонентов непорфириновой структуры определяли (проводили) базовую линию, аппроксимирующую фоновую кривую. Интенсивность полосы поглощения при 575 нм рассчитывали, как разность между максимумом поглощения и фоновой кривой. Содержание ВП ( $C_{\text{ВП}}$ ) в ДМФА-экстрактах асфальтенов определяли спектрофотометрически по формуле [24]:

$$C_{\text{ВП}} (\text{мг}/100 \text{ г}) = 0.187 \cdot h \cdot V / (m \cdot l),$$

где 0.187 – коэффициент пересчета, характеризующий поглощение среды;  $h$  – высота максимума  $\alpha$ -полосы поглощения при  $575 \pm 5$  нм;  $m$  – навеска экстракта, г;  $V$  – объем раствора, мл;  $l$  – толщина кюветы, см.

Содержание ванадия в исследуемых нефтях и выделенных из них асфальтенов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре с электротермической атомизацией МГА-1000 (Люмекс, Россия). Дозирование жидкой пробы в графитовую кювету спектрометра производили при помощи микродозаторов переменного объема. Содержание ванадия рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Specpure®) на углеводородной матрице производства Alfa Aesar, Specpure Vanadium (5000 мкг/г). Точность калибровки определяли непосредственно перед каждой серией анализов по стандартному образцу с заранее известной концентрацией определяемого элемента. Отклонение от истинного значения не превышало 5%. При определении содержания ванадия было проведено по три параллельных измерения. Погрешность измерения содержания ванадия не превышает 3%.

ИК-спектры всех образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (Perkin Elmer, США) в диапазоне  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из КВг и высушивали до образования тонкой пленки. Базовую линию проводили при помощи программы OPUS. На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-Фурье спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, харак-

**Таблица 1.** Характеристика тяжелых нефтей (ТН) и выделенных из них асфальтенов

ТН	Плотность, при 20°C, г/см <sup>3</sup>	Содержание, мас. %		
		асфальтены	ванадий	
			в нефти	в асфальтенах
№ 1	0.9370	12.1	0.076	0.560
№ 2	1.0241	30.6	0.012	0.029

**Таблица 2.** Спектральные коэффициенты асфальтенов тяжелых нефтей

Асфальтены ТН	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	S <sub>окс</sub>	S <sub>онат</sub>
№ 1	2.14	0.46	3.35	0.77	0.38	0.95	0.98
№ 2	2.85	0.35	4.54	0.91	0.53	0.82	1.14

теризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов [25, 26]. Алифатичность (Ал) показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям C=C (D720 + 1380/D1600). Ароматичность (Ар) – относительное содержание монозамещенных ароматических соединений (D1600/D1460). Разветвленность (Рз) отражает долю C–H-связей в метильных фрагментах по отношению к C–H-связям в метиленовых группах, (D1380/D720). Конденсированность (Кн) показывает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C–H-связям в ароматических структурах (D1600/D740 + 860). Окисленность (Ок) показывает долю карбонильных групп R–C=O (при наличии OH-группы) по отношению к связям C=C в ароматических фрагментах (D1700/D1600). Сульфоксидная осерненность (S<sub>окс</sub>) отражает долю S=O-связей в сульфоксидных фрагментах по отношению к ароматическим C=C-связям (D1030/D1600), сульфонатная осерненность (S<sub>онат</sub>) – долю S=O-связей в сульфонатных фрагментах по отношению к C=C-связям в ароматических фрагментах (D1160/D1600).

Масс-спектры МАЛДИ были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия), оснащенный лазером Nd:YAG ( $\lambda = 355$  нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр был получен с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Использовали металличе-

скую мишень MTP AnchorCip<sup>TM</sup>, на которую последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы (1,8,9-тригидроксиантрацена) в ацетонитриле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в хлороформе. Итоговый усредненный масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером образца вдоль диаметра его пятна на мишени с отбрасыванием визуально плохих спектров с низким разрешением. Данные были получены с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обработаны с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание ванадия в ТН Смородинского месторождения (ТН № 1) составляет 0.076 мас. % (табл. 1), что в более чем в 6 раз выше по сравнению с ТН месторождения Варадеро (ТН №2). При этом в ТН № 2 содержится значительно больше асфальтенов и выше плотность. Содержание ванадия в асфальтенах ТН №2 примерно в 19 раз меньше, по сравнению с асфальтенами ТН №1.

Сравнение ИК-Фурье спектров асфальтенов (рис. 1) и расчетных спектральных коэффициентов (табл. 2) позволило выявить определенные различия их структурно-группового состава.

Сравнение величин спектральных коэффициентов на основе ИК-Фурье спектров показало, что в структурно-групповом составе асфальтенов ТН

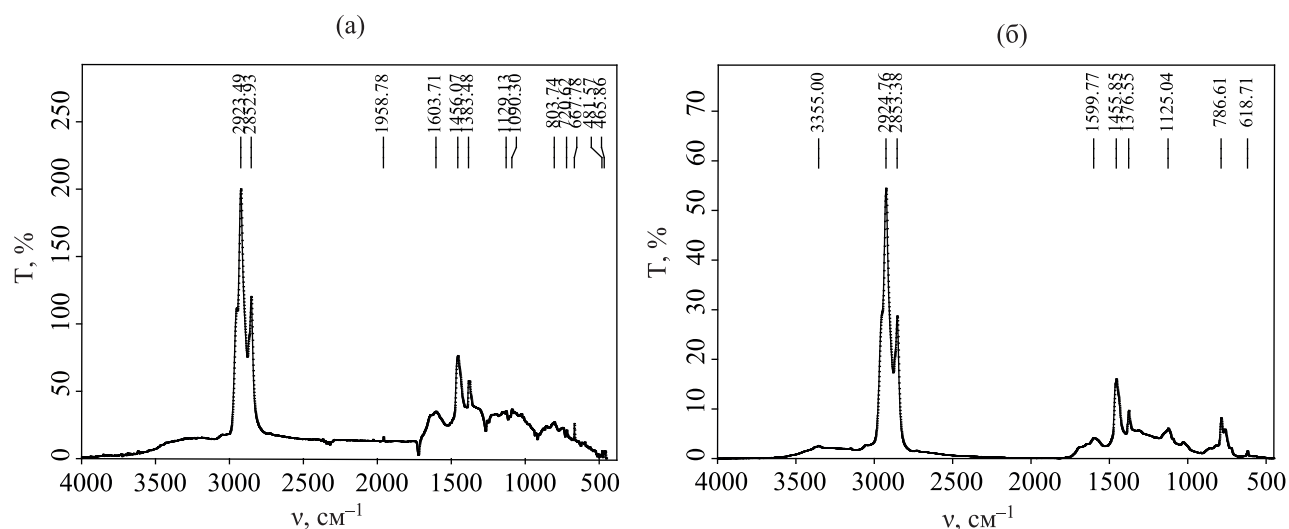


Рис. 1. ИК-Фурье спектры асфальтенов тяжелых нефтей: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.

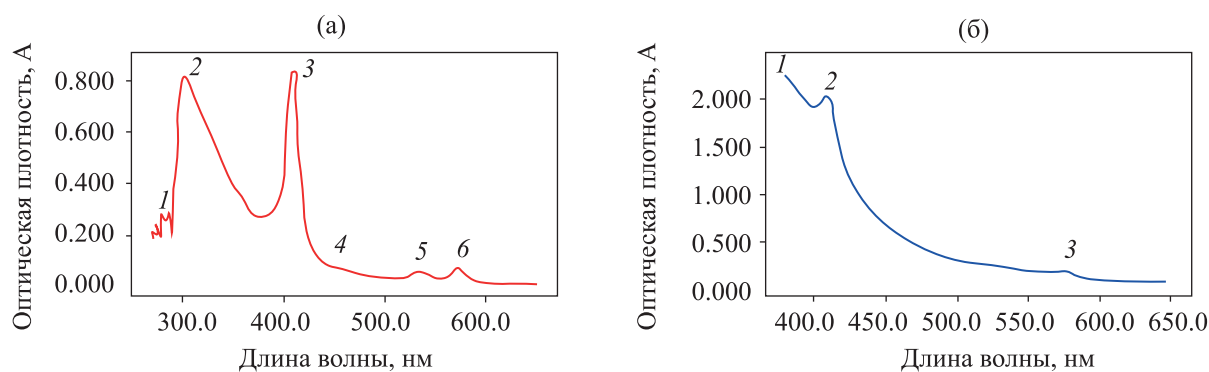


Рис. 2. Спектры поглощения ДМФА-экстрактов асфальтенов: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.

№ 2 содержится более высокая доля алифатических групп и, соответственно, ниже – ароматических. По конденсированности, а также доле карбонильных и сульфо-групп асфальтены ТН № 1 и ТН № 2 отличаются незначительно.

В результате ДМФА-экстракции из асфальтенов показано, что выход экстракта для ТН № 2 в 1.3 раза больше по сравнению с ТН № 1. При этом содержание ванадия и ванадилпорфиринов в

ДМФА экстракте для асфальтенов ТН № 1 существенно выше (табл. 3).

Соотношение интенсивности полос поглощения  $K = \alpha/\beta$  в спектрах (рис. 2) в области 570 нм ( $\alpha$ -полоса) и 530 нм ( $\beta$ -полоса) позволяет определить преобладающий тип ВП в полученных ДМФА-экстрактах. Известно [27–29], что до значений  $K = 1.3$  преобладающими являются порфирины ДФЭП-типа, от 1.3 до 2.00 – порфирины смешанно-

Таблица 3. Характеристика ДМФА-экстракта асфальтенов

Асфальтены ТН	Выход ДМФА-экстракта, мас. %	Содержание V в экстрактах, мас. %	Содержание ВП, мг/100 г
№ 1	12.3	1.11	2312.0
№ 2	16.5	0.13	278.3



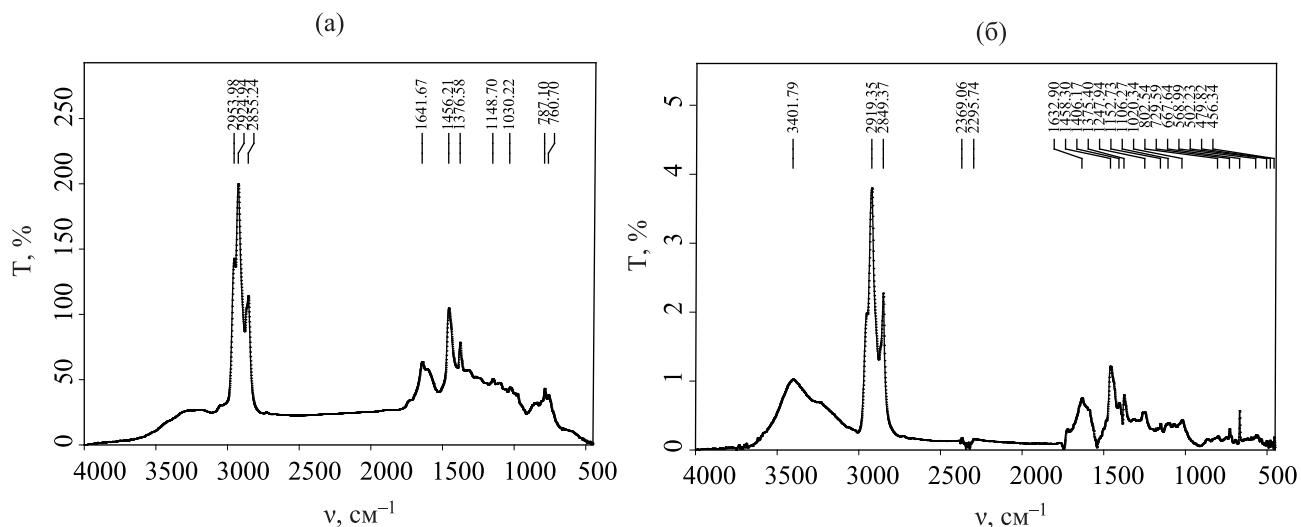


Рис. 3. ИК-Фурье спектры ДМФА-экстрактов асфальтенов: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.

го типа: ДФЭП и этиопорфирины, а выше 2.0 – этиопорфирины. В итоге определено, что для ДМФА-экстракта асфальтенов ТН № 1 значение  $K = 1.5$ , а для ДМФА-экстракта асфальтенов ТН № 2  $K(\alpha/\beta) = 1.8$ . Таким образом, на этапе ДМФА-экстракции для изучаемых объектов по преобладающему типу порфиринов существенной разницы не наблюдается. В ДМФА-экстрактах содержится смесь порфиринов ДФЭП- и этио-типа.

Сравнение ИК-Фурье спектров (рис. 3) и величин расчетных спектральных коэффициентов (табл. 4) позволило установить, что ДМФА-

экстракты из асфальтенов ТН № 1 и ТН № 2 близки по основным показателям структурно-группового состава (алифатичность, ароматичность, конденсированность, разветвленность), незначительная разница наблюдается только по доле карбонильных и сульфогрупп.

В результате последовательной хроматографической очистки из ДМФА-экстрактов асфальтенов сначала на силикагеле был получен первичный концентрат (ПК), а затем на сульфокатионите – рVР-концентрат. Показано, что для асфальтенов ТН № 1 выход ПК существенно больше по срав-

Таблица 4. Спектральные коэффициенты ДМФА-экстрактов из асфальтенов тяжелых нефтей

ДМФА-экстракт	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	$S_{окс}$	$S_{онат}$
№ 1	1.79	0.55	3.13	0.99	0.60	0.76	0.84
№ 2	1.73	0.52	3.08	1.10	0.86	0.87	0.89

Таблица 5. Выход первичного концентрата (ПК) и рVР-концентрата из асфальтенов исследуемых нефтей

Асфальтены	Выход, мас. %			
	ПК		рVР-концентрат	
	в расчете на асфальтены	в расчете на ДМФА-экстракт	в расчете на асфальтены	в расчете на ПК
№ 1	3.00	20.0	1.000	30.0
№ 2	0.14	4.6	0.047	34.8

**Таблица 6.** Содержание ванадия в первичных и рVP-конcentратах из асфальтенов тяжелых нефтей (ТН)

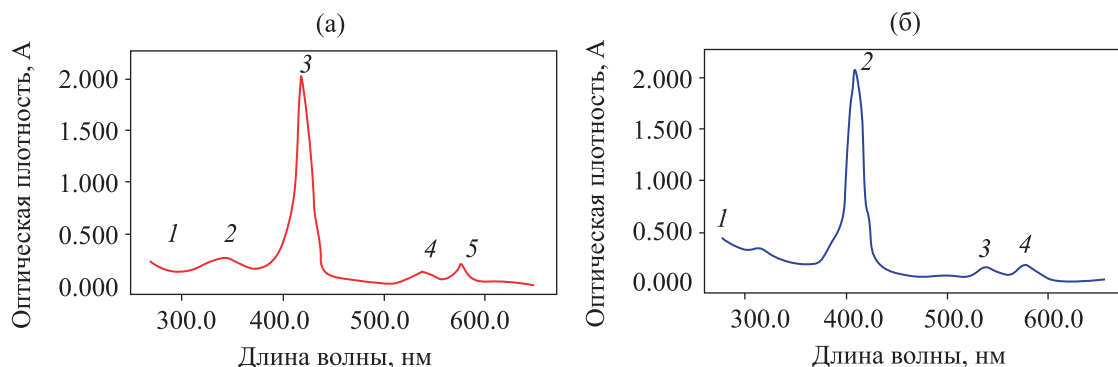
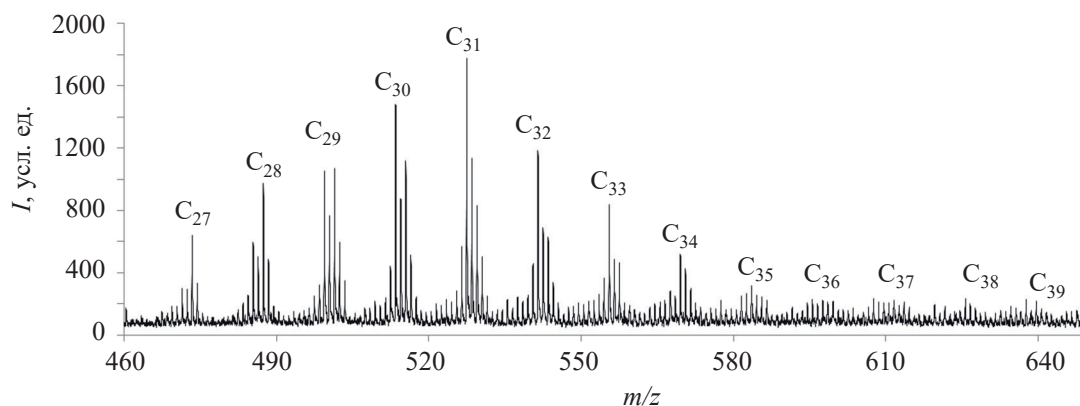
Асфальтены ТН	Содержание V, мас. %	
	ПК	рVP-концентрат
№ 1	4.08	9.19
№ 2	3.94	9.01

нению с ТН № 2 (табл. 5). Выход рVP-концентрата для ТН № 1 также существенно больше и в целом составляет 1 мас. % в расчете на исходные асфальтены.

По спектрам поглощения в видимой и УФ-областях (рис. 4) для рVP-концентратов из асфальтенов ТН № 1 и ТН № 2 можно констатировать их высокую степень чистоты на основе низкого фонового поглощения непорфириновых примесей. Кроме того, косвенно это подтверждается также и содержанием ванадия в полученных после хроматографической очистки ПК и рVP-концентратах (табл. 6), где в последнем случае с учетом средней молекулярной массы нефтяных ванадилпорфиринов достигается их максимальное концентрирование.

Сопоставительный анализ масс-спектров МАЛДИ в диапазоне  $m/z$  460–640 позволил выявить основные особенности состава ванадилпорфиринов в полученных концентратах. В масс-спектрах (рис. 5 и 6) идентифицированы пики гомологов  $C_{27}$ – $C_{39}$  для ТН № 1 и  $C_{28}$ – $C_{39}$  для ТН № 2, которые относятся к наиболее распространенным этио- и ДФЭП-типам нефтяных ванадилпорфиринов.

Для рVP-концентратов асфальтенов ТН №1 максимальное содержание этио-типа приходится на гомолог  $C_{29}$  ( $m/z = 501.19 [M]^+$ ), а содержание ДФЭП-типа – на  $C_{31}$  ( $m/z = 527.20 [M]^+$ ). При этом преобладают ванадилпорфирины ДФЭП-типа ( $\Sigma \text{ДФЭП} / \Sigma \text{Этио} = 1.54$ ), что считается призна-

**Рис. 4.** Спектры электронного поглощения рVP-концентратов из асфальтенов тяжелых нефтей: (а) – ТН № 1; (б) – ТН № 2.**Рис. 5.** МАЛДИ масс-спектр рVP-концентрата для ТН № 1.

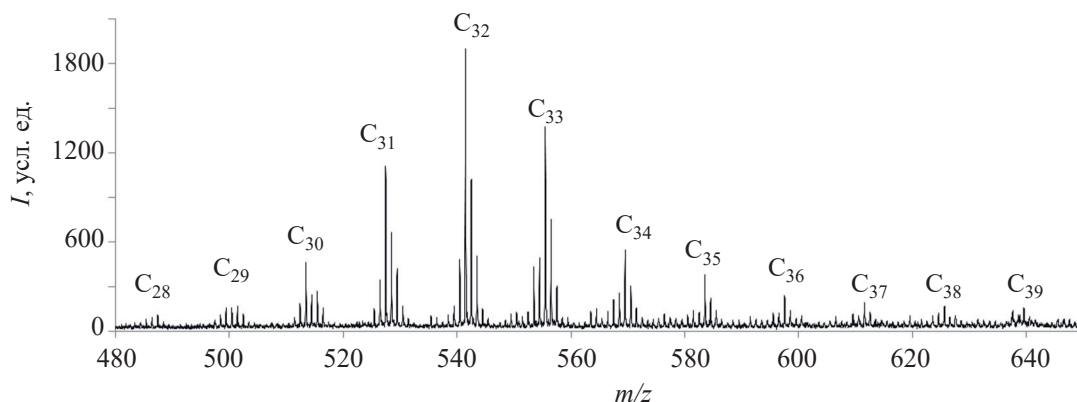


Рис. 6. МАЛДИ масс-спектр rVP-концентрата для ТН № 2.

ком нахождения нефти на стадии созревания. Для rVP-концентратов асфальтенов ТН № 2 максимальное содержание этио-типа приходится на гомолог  $C_{31}$  ( $m/z = 529.22 [M]^{+}$ ), а ДФЭП-типа – на  $C_{32}$  ( $m/z = 541.22 [M]^{+}$ ). В этом случае ванадилпорфирины ДФЭП-типа фактически доминируют ( $\Sigma \text{ДФЭП} / \Sigma \text{Этио} = 10.46$ ) в составе полученного rVP-концентрата.

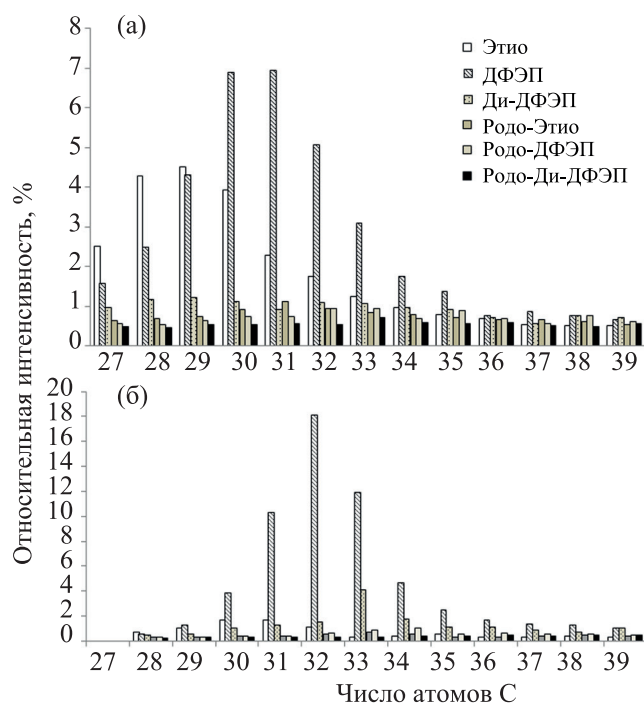


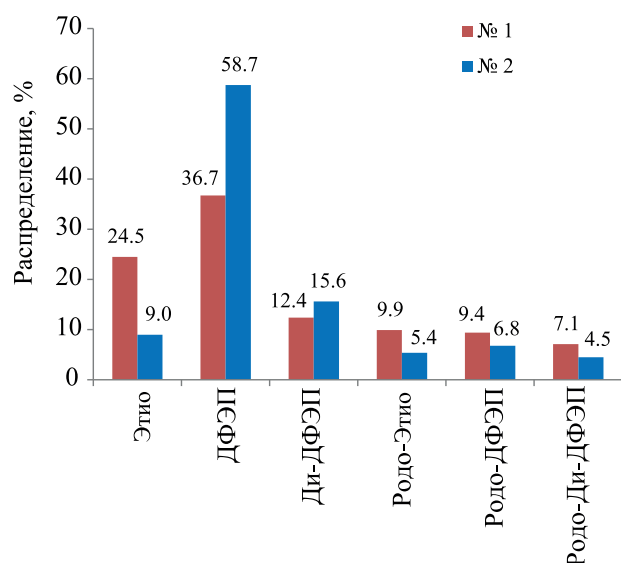
Рис. 7. Распределение различных типов ванадилпорфиринов в rVP-концентратах ТН № 1 (а) и ТН № 2 (б).

Для получения более подробной информации на основе масс-спектров МАЛДИ было изучено распределение других наиболее распространенных типов ванадилпорфиринов в rVP-концентратах. Поскольку известно, что металлопорфирины образуют молекулярные ионы  $[M]^{+}$  при ионизации методами МАЛДИ и лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ), количественное определение ВП проводилось с использованием относительных интенсивностей соответствующих ионов  $[M]^{+}$ . Были проанализированы следующие шесть типов ВП: этио-типа ( $m/z 473+14n$ ); ДФЭП-типа ( $m/z 471+14n$ ); дициклические ДФЭП-типа (Ди-ДФЭП) ( $m/z 469+14n$ ); родо-этиопорфирины (Родо-Этио), ( $m/z 467+14n$ ); Родо-ДФЭП-типа ( $m/z 465+14n$ ); и Родо-Ди-ДФЭП ( $m/z 463+14n$ ), где  $n$  – целое число от 0 до 14. Их сигналы  $[M]^{+}$  были получены из спектров и использованы для построения гистограмм, описывающих количественное распределение различных типов ВП в rVP-концентратах (рис. 7). Согласно полученной гистограмме, наиболее распространенным типом ВП, обнаруженных для rVP-концентратов асфальтенов ТН № 1 и ТН № 2, является ДФЭП-тип.

На диаграмме (рис. 8) представлено относительное распределение (в %) различных типов ВП в rVP-концентратах ТН № 1 и ТН № 2.

Для ТН № 2 содержание ВП ДФЭП- и Ди-ДФЭП-типов выше в 1.6 и 1.3 раза, соответственно, по сравнению с ТН № 1. Тогда как содержание ВП остальных типов выше в 1.4–2.7 раза для ТН № 1, чем для ТН № 2. Таким образом, для ТН



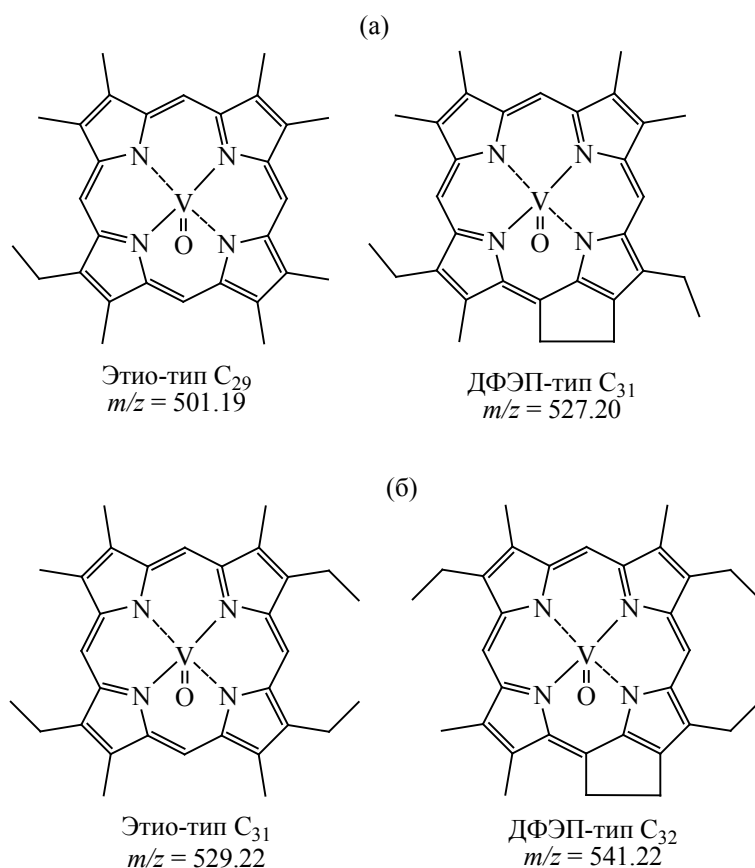


**Рис. 8.** Относительное распределение различных типов ванадилпорфиринов в rVP-конcentратах ТН № 1 и ТН № 2.

№ 1 и ТН № 2 обнаружены различные диапазоны гомологов ВП в составе выделенных из асфальтенов концентратов. Так, для асфальтенов ТН № 1 идентифицированы гомологи  $C_{27}$ – $C_{39}$  с максимумом, приходящимся на  $C_{31}$ , а для ТН № 2 – гомологи  $C_{28}$ – $C_{39}$  с максимумом, приходящимся на  $C_{32}$ , соответственно (рис. 9). Наибольшее содержание в полученных rVP-концентратах ТН № 1 и ТН № 2 приходится на ванадилпорфирины ДФЭП-типа. В то же время в концентратах исследуемых ТН наблюдаются также различия по содержанию и по таким распространенным типам ВП, как этио-, Ди-ДФЭП, Родо-Этио, Родо-ДФЭП и Родо-Ди-ДФЭП.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом показано, что содержание ванадия в асфальтенах нефти Смородинского месторождения Самарской области, Россия выше в 19 раз по сравнению с нефтью месторождения Варадеро,



**Рис. 9.** Предполагаемые структуры преобладающих гомологов ванадилпорфиринов этио- и ДФЭП-типа в составе rVP-концентратов ТН № 1 (а) и ТН № 2 (б).

Куба. В результате сравнения величин спектральных коэффициентов на основе ИК-Фурье спектров выявлены основные особенности в структурно-групповом составе асфальтенов. Асфальтены с низким содержанием ванадия характеризуются более высокой долей алифатических структур, в то время как по конденсированности и доле карбонильных и сульфо-групп асфальтены двух нефтей отличаются незначительно.

При выделении и очистке ванадилпорфиринов из асфальтенов, показано, что для асфальтенов с повышенным содержанием ванадия выход концентрата ванадилпорфиринов больше и в целом составляет 1 мас. % в расчете на исходные асфальтены. Сопоставительный анализ масс-спектров МАЛДИ в диапазоне  $m/z$  460–640 позволил выявить основные особенности состава ванадилпорфиринов в полученных концентратах, где идентифицированы пики гомологов  $C_{27}$ – $C_{39}$  для асфальтенов с высоким содержанием ванадия и  $C_{28}$ – $C_{39}$  для асфальтенов с низким содержанием ванадия.

Для асфальтенов с высоким содержанием ванадия максимальное содержание ванадилпорфиринов этио-типа приходится на гомолог  $C_{29}$  ( $m/z = 501.19 [M]^{+}$ ), а ДФЭП-типа – на  $C_{31}$  ( $m/z = 527.20 [M]^{+}$ ), при этом ДФЭП-тип является преобладающим ( $\Sigma \text{ДФЭП} / \Sigma \text{Этио} = 1.54$ ). Для асфальтенов с низким содержанием ванадия максимальное содержание ванадилпорфиринов этио-типа приходится на гомолог  $C_{31}$  ( $m/z = 529.22 [M]^{+}$ ), а ДФЭП-типа – на  $C_{32}$  ( $m/z = 541.22 [M]^{+}$ ), при этом ДФЭП-тип является доминирующим ( $\Sigma \text{ДФЭП} / \Sigma \text{Этио} = 10.46$ ).

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят сотрудников ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую помощь в проведении исследований.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта РНФ (№ 19-13-00089).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>

Абилова Гузалия Рашидовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4837-2607>

Тазеева Эльвира Габидуллоевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>

Мионов Николай Александрович, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Speight J.G.* Heavy Oil Recovery and Upgrading. Houston, Texas, USA: Gulf Professional Publishing, 2019. 815 p.
2. *Серебренникова О.В., Филиппова Т.Ю., Красноярова Н.А.* Взаимосвязь состава алканов и металлопорфиринов нефтей и органического вещества пород юго-востока западной сибери как отражение условий формирования нефтематеринских толщ // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 3. С. 163–167 [*Serebrennikova O.V., Filippova T.Yu., Krasnoyarova N.A.* Interrelation between the composition of alkanes and metalloporphyrins in crude oils and rock organic matter as a reflection of formation conditions of oil-bearing strata in the southeast of West Siberia // *Petrol. Chemistry.* 2003. V. 43. № 3. P. 145–149].
3. *Измайлова Д.З., Серебренников В.М., Мозжелина Т.К., Серебренникова О.В.* Особенности молекулярного состава металлопорфиринов нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции // Нефтехимия. 1996. Т. 36. № 2. P. 116–121 [*Izmailova D.Z., Serebrennikov V.M., Mozzhelina T.K., Serebrennikova O.V.* Features of the molecular composition of metalloporphyrins of crude oils of the Volga-Urals oil- and gas-bearing province // *Petrol. Chemistry.* 1996. V. 36. № 1. P. 111–117].
4. *Zhao X., Xu C., Shi Q.* Porphyrins in heavy petroleum: a review. Structure and modeling of complex petroleum mixtures. Berlin: Springer International Publishing, 2015. P. 39–70. [https://doi.org/10.1007/430\\_2015\\_189](https://doi.org/10.1007/430_2015_189)
5. *Huang H., Song W., Rieffel J., Lovell J.F.* Emerging applications of porphyrins in photomedicine // *Front.*

- Phys. 2015. V. 3. Article 23. <https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00023>
6. Ali M.F., Perzanowski H., Bukhari A., Al-Haji A.A. Nickel and Vanadyl Porphyrins in Saudi Arabian Crude Oils // *Energy & Fuels*. 1993. V. 7. P. 179–184. <https://doi.org/10.1021/ef00038a003>
  7. Zheng F., Zhu G., Chen Z., Zhao Q., Shi Q. Molecular composition of vanadyl porphyrins in the gilsonite // *J. of fuel chemistry and technology*. 2020. V. 48. № 5. P. 562–567. [https://doi.org/10.1016/s1872-5813\(20\)30023-2](https://doi.org/10.1016/s1872-5813(20)30023-2)
  8. Isaji Y., Kawahata H., Takano Y., Ogawa N.O., Kuroda J., Yoshimura T., Lugli S., Manzi V., Roveri M., Diazotrophy N.O. Drives primary production in the organic-rich shales deposited under a stratified environment during the messinian salinity crisis (Vena del Gesso, Italy) // *Frontiers in Earth Science*. 2019. V. 7. Article 85. <https://doi.org/10.3389/feart.2019.00085>
  9. Barona-Castano J.C., Carmona-Vargas C.C., Brockson T.J., de Oliveira K.T. Porphyrins as catalysts in scalable organic reactions // *Molecules*. 2016. V. 21. P. 310. <https://doi.org/10.3390/molecules21030310>
  10. Che Ch.-M., Huang J.-S. Metalloporphyrin-based oxidation systems: from biomimetic reactions to application in organic synthesis // *Chem. Commun*. 2009. V. 27. P. 3996–4015. <https://doi.org/10.1039/B901221D>
  11. Nakagaki S., Ferreira G., Ucoski G., Dias de Freitas Castro K. Chemical reactions catalyzed by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks // *Molecules*. 2013. V. 18. P. 7279–7308. <https://doi.org/10.3390/molecules18067279>
  12. Zhang J.-L., Che Ch.-M. Soluble polymer-supported ruthenium porphyrin catalysts for epoxidation, cyclopropanation, and aziridination of alkenes // *Organic letters*. 2002. V. 4. № 11. P. 1911–1914. <https://doi.org/10.1021/ol0259138>
  13. Li L.L., Diao E.W.G. Porphyrin-sensitized solar cells // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 291–304. <https://doi.org/10.1039/C2CS35257E>
  14. Huang H., Song W., Rieffel J., Lovell J.F. Emerging applications of porphyrins in photomedicine // *Front. Phys*. 2015. V. 3. Article 23. <https://doi.org/10.3389/fphy.2015.00023>
  15. Caron S., Dugger R.W., Ruggeri S.G., Ragan J.A., Brown Ripin D.H. Large-Scale Oxidations in the Pharmaceutical Industry // *Chem. Rev*. 2006. V. 106. P. 2943–2989. <https://doi.org/10.1021/cr040679f>
  16. Srour H., Jalkh J., le Maux P., Chevance S., Kobeissi M., Simonneaux G. Asymmetric oxidation of sulfides by hydrogen peroxide catalyzed by chiral manganese porphyrins in water/methanol solution // *J. Mol. Catal. A Chem*. 2013. V. 370. P. 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.12.016>
  17. Mironov N.A., Milordov D.V., Abilova G.R., Yakubova S.G., Yakubova M.R. Methods for studying petroleum porphyrins (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 10. P. 1077–1091. <https://doi.org/10.1134/S0965544119100074>
  18. Rytting B.M., Singh I.D., Kilpatrick P.K., Harper M.R., Mennito A.S., Zhang Y. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. № 5. P. 5711–5724. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
  19. Милордов Д.В., Миронов Н.А., Абилова Г.Р., Тазеева Э.Г., Якубова С.Г., Якубов М.Р. Получение чистых ванадилпорфиринов из тяжелого нефтяного остатка для создания основы катализаторов различных процессов // *Катализ в химической и нефтехимической промышленности*. 2020. V. 20. № 5. P. 352–358 <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-5-352-358>
  20. Mironov N.A., Sinyashin K.O., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Borisova Yu.Yu., Yakubov M.R. Chromatographic isolation of vanadyl porphyrins from heavy oil resins // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2017. V. 66. № 8. P. 1450–1455. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1907-4>
  21. Mironov N.A., Abilova G.R., Sinyashin K.O., Gryaznov P.I., Borisova Y.Y., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Yakubova S.G., Borisov D.N., Yakubov M.R. Chromatographic isolation of petroleum vanadyl porphyrins using sulfocationites as sorbents // *Energy & Fuels*. 2018. V. 32. P. 161–168. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02816>
  22. Миронов Н.А., Милордов Д.В., Тазеева Э.Г., Абилова Г.Р., Тазеев Д.И., Морозов В.И., Якубова С.Г., Якубов М.Р. Влияние состава сульфокатионита на эффективность хроматографической очистки нефтяных ванадилпорфиринов // *Журн. Прикл. химии*, 2020. Т. 93. № 6. С. 881–890. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060146> [Mironov N.A., Milordov D.V., Tazeeva E.G., Abilova G.R., Tazeev D.I., Morozov V.I., Yakubova S.G., Yakubov M.R. Influence of the composition of the sulfuric acid cation exchanger on the efficiency of chromatographic purification of petroleum vanadyl porphyrins // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2020. V. 93. № 6. P. 888–896. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060166>].
  23. Yakubov M.R., Gryaznov P.I., Yakubova S.G., Tazeeva E.G., Mironov N.A., Milordov D.V. Structural-group composition and properties of heavy oil asphaltenes modified with sulfuric acid // *Petrol. Sci. and Technology*

2016. V. 34. № 22. P. 1805–1811. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1230751>
24. *Yakubov M.R., Milordov D.V., Yakubova S.G., Borisov D.N., Gryaznov P.I., Mironov N.A., Abilova G.R., Borisova Y.Y., Tazeeva E.G.* Features of the composition of vanadyl porphyrins in the crude extract of asphaltenes of heavy oil with high vanadium content // *Petrol. Sci. and Technology* 2016. V. 34. № 2. P. 177–183. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627>
25. *Taherian Z., Dehaghani A.S., Ayatollahi S., Kharat R.* A New Insight to the Assessment of Asphaltene Characterization by Using Fortier Transformed Infrared Spectroscopy // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 205. P. 108824. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108824>
26. *Yakubova S.G., Abilova G.R., Tazeeva E.G., Borisova Yu.Yu., Yakubov M.R.* Vanadium and nickel distribution in resin fractions of high-sulfur heavy oils // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. V. 53. № 6. P. 862–868. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0873-3>
27. *Dolphin D.* The porphyrins V1: structure and synthesis. Part A. Elsevier, 2012. P. 664.
28. *Doukkali A., Saoiabi A., Zrineh A., Hamad M., Ferhat M., Barbe J.M., Guillard R.* Separation and identification of petroporphyrins extracted from the oil shales of Tarfaya // *Geochemical study. Fuel*. 2002. V. 81. P. 467–472. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(01\)00182-x](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(01)00182-x)
29. *Gao Y.-Y., Shen B.-X., Liu J.-C.* The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela crude oil // *Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and environmental effects*. 2012. V. 34. I. 24. P. 2260–2267. <https://doi.org/10.1080/15567036.2011.584126>