

**АДСОРБЦИОННО-ЭКСТРОГРАФИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ
НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ
ИЗ N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДНОГО ЭКСТРАКТА АСФАЛЬТЕНОВ
ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ**

**© Н. А. Миронов, Э. Г. Тазеева, Д. В. Милордов, Г. Р. Абилова,
Д. И. Тазеев, С. Г. Якубова, М. Р. Якубов**

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова — обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук»,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
E-mail: n_mir@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 июля 2021 г.
После доработки 27 октября 2021 г.
Принята к публикации 27 октября 2021 г.

Разработан адсорбционно-экстрогографический метод концентрирования нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного (ДМФА) экстракта асфальтенов тяжелой нефти с высоким содержанием ванадия. Метод заключается в предварительном поглощении компонентов бензольного раствора ДМФА-экстракта крупнопористым силикагелем в условиях повышенной селективности адсорбента к ванадилпорфиринам и их последующем элюировании из силикагеля хлороформом. Разработка метода базируется на результатах спектроскопического исследования закономерностей адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов, входящих в состав ДМФА-экстракта асфальтенов, крупнопористым силикагелем. Установлено, что кинетика адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов лучше всего описывается уравнением псевдвторого порядка, при этом оба адсорбата имеют сопоставимую скорость достижения адсорбционного равновесия. Изотермы равновесной адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов формально соответствуют модели многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера, при этом способность силикагеля к более селективному поглощению ванадилпорфиринов растет с уменьшением начальной концентрации ДМФА-экстракта асфальтенов. Предложенный адсорбционно-экстрогографический метод позволяет получить концентрат, содержащий на ~20% больше ванадилпорфиринов, обладающих более высокой спектральной чистотой, чем при обогащении традиционной препаративной хроматографией.

Ключевые слова: нефтяные ванадилпорфирины; асфальтены; адсорбционное концентрирование; экстраграфия; тяжелая нефть

DOI: 10.31857/S0044461821090115

Одной из особенностей тяжелых фракций нефти является чрезвычайно сложный компонентный состав, существенно ограничивающий возможности

исследователей по выделению из состава фракций индивидуальных соединений с целью идентификации их структуры физическими методами. Одним

из немногочисленных исключений являются нефтяные металлопорфирины (петропорфирины), которые не только относительно легко идентифицируются в составе тяжелых фракций нефти методами УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии [1, 2], но и могут быть частично извлечены из нефти с помощью многостадийных методов очистки, ключевая роль в которых отводится препаративной хроматографии [2].

Петропорфирины представлены преимущественно ванадил- и никельпорфириновыми комплексами, как правило, с преобладанием первых [1]. Комплексы с другими металлами (Fe, Cu, Zn, Mn, Ga) встречаются значительно реже [3, 4]. Макроциклические лиганды чаще всего представлены такими структурными типами, как этио-, дезоксофиллоэритроэтио-, дициклодезоксофиллоэритроэтиопорфирины, а также их родо-производными [1, 2]. Как правило, макроциклические лиганды содержат от одного до нескольких алкильных заместителей различного строения, присоединенных к β -углеродам пиррольных фрагментов. К минорным представителям петропорфиринов относятся металлокомплексы, имеющие в своем составе азот- и кислородсодержащие заместители, а также конденсированные гетероциклы, в том числе серосодержащие [1].

Петропорфирины представляют большой интерес для исследователей, поскольку считается, что изучение их состава и строения позволит лучше понять процессы происхождения и созревания нефти [1]. Соотношение порфиринов дезоксофиллоэритроэтио- и этиотипов служит одним из критериев геохимической зрелости нефти [1]. В последние годы активно изучается влияние петропорфиринов на коллоидные свойства асфальтенов [5], нежелательным проявлением которых является осаждение асфальтеновых компонентов в процессе добычи и транспортировки нефти. Синтетические и животно-растительные порфирины нашли широкое применение в катализе [6], медицине [7] и возобновляемой энергетике [8], что делает актуальной оценку прикладного потенциала нефтяных порфиринов и их производных.

В большинстве работ исследованию петропорфиринов предшествует стадия их хроматографического концентрирования (обогащения) из тяжелого нефтяного остатка, асфальтенов, полярного экстракта асфальтенов или, реже, непосредственно из нефти [2]. Такой частичной очистки, как правило, бывает достаточно для изучения состава петропорфиринов, их молекулярно-массового распределения, а также некоторых свойств. Более трудоемкая глубокая очистка петропорфиринов необходима для выяснения их строения [9], влияния на агрегацию асфальтенов [5], а также изучения химических (каталитиче-

ских) и прикладных свойств петропорфиринов и их производных. Частичная очистка петропорфиринов выполняется на хроматографической колонке с традиционным адсорбентом (силикагель) и предшествует их глубокой очистке. Методы глубокой очистки петропорфиринов были разработаны сравнительно недавно и требуют либо проведения нескольких циклов хроматографического обогащения различными традиционными адсорбентами (силикагель, оксид алюминия) [10], либо применения нестандартных неподвижных фаз, селективно удерживающих непорфириновые компоненты [11–13].

Поскольку хроматография считается наиболее эффективным методом концентрирования петропорфиринов, в литературе можно найти разные методики проведения данной процедуры [1, 2]. Как правило, при хроматографическом обогащении петропорфиринов исследователи прибегают к градиентному элюированию, однако низкая спектральная чистота ванадилпорфириновых концентратов, получаемых в большинстве работ [2], свидетельствует о недостаточной оптимизации условий хроматографирования и обуславливает необходимость разработки более эффективных методик извлечения петропорфиринов из нефтяного сырья.

Цель работы — установление закономерностей адсорбции нефтяных ванадилпорфиринов крупнопористым силикагелем в присутствии избытка асфальтенов, выявление условий повышенной селективности силикагеля к ванадилпорфиринам и разработка на основе полученных данных более эффективной методики концентрирования ванадилпорфиринов по сравнению с традиционной препаративной хроматографией.

Экспериментальная часть

В качестве адсорбента применяли активированный крупнопористый гранулированный силикагель (АСКГ, ГОСТ 3956–76 «Силикагель технический», средний диаметр пор 90 Å, ООО «ХромЛаб»). Перед применением силикагель осушали в сушильном шкафу при 150°C в течение 5 ч. Бензол, хлороформ, гексан и N,N-диметилформамид производства АО «ЭКОС-1» имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. В качестве объекта для получения ДМФА-экстракта асфальтенов использовали тяжелую нефть Смородинского месторождения, характеристики которой приведены в публикации [11].

Асфальтены выделяли из нефти осаждением 20-кратным избытком гексана с последующей отмыв-

кой осадка от соосажденных мальтенов на аппарате Сокслета с применением гексана в качестве экстрактанта [12]. ДМФА-экстракт асфальтенов получали по разработанной ранее методике осадительной экстракции [14], подвергнутой небольшой модификации, позволяющей добиться более полного осаждения неполярных асфальтеновых компонентов. Методика заключается в растворении асфальтенов в минимальном количестве бензола, добавлении 10-кратного избытка ДМФА, кипячении полученной смеси с обратным холодильником в течение 10 мин и хранении при -18°C в течение нескольких суток до полного завершения выпадения осадка асфальтенов. Фильтрат, содержащий наиболее полярные компоненты асфальтенов, включая ванадилпорфирины, концентрировали на роторном испарителе, растворяли в хлороформе, промывали водой для удаления остатков ДМФА и после отгонки хлороформа доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при 60°C . Выход ДМФА-экстракта асфальтенов составил 14.6%.

Адсорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре в среде бензола при фиксированном массо-объемном соотношении адсорбент/растворитель 1:10 (г:мл). При выполнении кинетических экспериментов в коническую колбу, содержащую ДМФА-экстракт асфальтенов необходимой начальной концентрации, добавляли адсорбент, колбу герметизировали хорошо притертой пробкой, после чего интенсивно взбалтывали содержимое колбы в течение нескольких секунд для дегазации адсорбента. Сразу после этого засекали время и приступали к отбору аликвот, отмечая время отбора. Суммарный объем аликвот не превышал 3% от объема раствора в колбе с адсорбентом. Для изучения равновесной адсорбции готовили серию ампул с возрастающей концентрацией ДМФА-экстракта асфальтенов, которые после добавления силикагеля герметизировали, взбалтывали с целью дегазации адсорбента и хранили в темном месте до достижения адсорбционного равновесия.

Анализ убыли концентрации асфальтенов и ванадилпорфиринов в растворе в процессе или после завершения адсорбции выполняли спектрофотометрическим методом в диапазоне длин волн 280–650 нм. Спектры электронного поглощения регистрировали в бензоле на спектрометре ПЭ-5400УФ (ООО «Экросхим»), укомплектованном кварцевыми кюветами с толщиной слоя раствора 1 см. При необходимости анализируемые растворы разбавляли до концентрации, соответствующей линейному участку калибровочной кривой. В качестве калибровочных растворов использовали бензолные растворы

ДМФА-экстракта асфальтенов известной концентрации. Концентрацию ванадилпорфиринов определяли по площади полосы Сорэ ($\lambda_{\text{max}} = 409$ нм), асфальтенов — по площади остальной части спектра. Площадь полосы Сорэ рассчитывали по экспериментальным точкам, полученным с шагом в 1 нм, по формуле

$$S_{\text{Сорэ}} = S_{\text{общ}} - (S_{280-370 \text{ нм}} + S_{371-449 \text{ нм}}^{\text{аргх}} + S_{450-650 \text{ нм}}), \quad (1)$$

где $S_{\text{общ}}$ — общая площадь измеренного спектра, $S_{280-370 \text{ нм}}$ и $S_{450-650 \text{ нм}}$ — площадь спектра в интервале указанных диапазонов длин волн, $S_{371-449 \text{ нм}}^{\text{аргх}}$ — площадь спектра под аппроксимационной кривой в указанном диапазоне длин волн.

Аппроксимационная кривая представляла собой полиномиальный тренд третьего порядка, построенный по экспериментальным точкам в диапазоне длин волн 340–480 нм, за исключением диапазона, соответствующего полосе Сорэ (371–449 нм).

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов аппроксимировали уравнением псевдодвухго порядка [15]:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{(1 + k_2 Q_e t)}, \quad (2)$$

где k_2 — константа скорости псевдодвухго порядка ($\text{г}\cdot\text{мг}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$), Q_e — количество адсорбированного вещества ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) в состоянии равновесия.

Время достижения адсорбционного равновесия t_e рассчитывали из уравнения (2) как время, необходимое для достижения $0.99Q_e$ (так как Q_e достигается при $t = \infty$). Начальную скорость адсорбции рассчитывали по уравнению [15]

$$h_0 = k_2 Q_e^2. \quad (3)$$

Изотермы равновесной адсорбции аппроксимировали уравнениями монослойной адсорбции Ленгмюра и многослойной адсорбции Брунуэра–Эммета–Теллера [16]:

$$Q_e = Q_m \frac{K_L c_e}{(1 + K_L c_e)}, \quad (4)$$

$$Q_e = Q_m \frac{K_L c_e}{(1 - K_S c_e)(1 - K_S c_e + K_L c_e)}, \quad (5)$$

где Q_m — адсорбционная емкость монослоя ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$); K_L — константа адсорбционно-десорбционного равновесия для монослоя, или константа Ленгмюра ($\text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$); K_S — константа адсорбционно-десорбционного равновесия для последующих слоев ($\text{л}\cdot\text{мг}^{-1}$).

Хроматографическое концентрирование ванадилпорфиринов проводили в стеклянной бюретке диаметром 10 мм. Бюретку заполняли суспензией из 10 г силикагеля в бензоле, вносили в верхний слой неподвижной фазы 20 мг ДМФА-экстракта асфальтенов, растворенного в 1 мл хлороформа, и приступали к элюированию хлороформом со скоростью потока элюента ~ 1 мл·мин⁻¹. Когда из бюретки начал выходить окрашенный элюент, приступали к сбору фракций. Всего были получены 32 фракции объемом 3 мл каждая.

При адсорбционно-экстрографическом концентрировании в 100 мл бензола растворяли 20 мг ДМФА-экстракта асфальтенов, вносили 10 г силикагеля и оставляли полученную смесь уравниваться в темном месте в течение 24 ч при периодическом взбалтывании. Силикагель с адсорбированными компонентами ДМФА-экстракта асфальтенов количественно переносили в бюретку диаметром 10 мм, сливали верхний слой бензольного раствора и приступали к элюированию хлороформом при скорости потока ~ 1 мл·мин⁻¹. Были получены 32 фракции объемом 3 мл каждая.

Содержание ванадилпорфиринов в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов определяли спектрофотометрически с расчетом по уравнению

$$c \text{ (мас\%)} = \frac{A_{\text{ВП}} M_n V}{\epsilon l m}, \quad (6)$$

где $A_{\text{ВП}}$ — светопоглощение ванадилпорфиринов, рассчитанное как разница между интенсивностью поглощения в точке максимума полосы Сорэ ($\lambda_{\text{max}} = 409$ нм) и интенсивностью поглощения фона

на этой же длине волны (интенсивность поглощения фона рассчитывали из уравнения аппроксимационной кривой, построенной как описано выше); M_n — среднечисленная молекулярная масса ванадилпорфиринов ($M_n = 578$ г·моль⁻¹); V — объем раствора (л); ϵ — молярный коэффициент экстинкции ванадилпорфиринов в бензоле на длине волны 409 нм ($\epsilon = 1.5 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹·см⁻¹); l — толщина кюветы (см); m — масса навески ДМФА-экстракта асфальтенов (г).

Величина M_n была рассчитана из масс-спектра высокочистых ванадилпорфиринов [11], извлеченных ранее из того же самого образца нефти. Молярный коэффициент экстинкции ϵ определяли по светопоглощению высокочистых ванадилпорфиринов, полученных в работе [11], в серии растворов с известной концентрацией. Содержание ванадилпорфиринов в ДМФА-экстракте асфальтенов, рассчитанное по формуле (6), составило 9.4%.

Обсуждение результатов

При наблюдении за изменением спектра электронного поглощения ДМФА-экстракта асфальтенов в процессе адсорбции экстракта силикагелем было обнаружено, что при низкой начальной концентрации ДМФА-экстракта (рис. 1, а) площадь полосы Сорэ ($\lambda_{\text{max}} = 409$ нм), соответствующей поглощению ванадилпорфиринов, убывает намного сильнее площади остальной части спектра, относящейся к поглощению асфальтеновых компонентов ДМФА-экстракта (в 15.2 и 3.6 раза соответственно). В то же время при высокой начальной концентрации ДМФА-экстракта (рис. 1, б) происходит практически про-

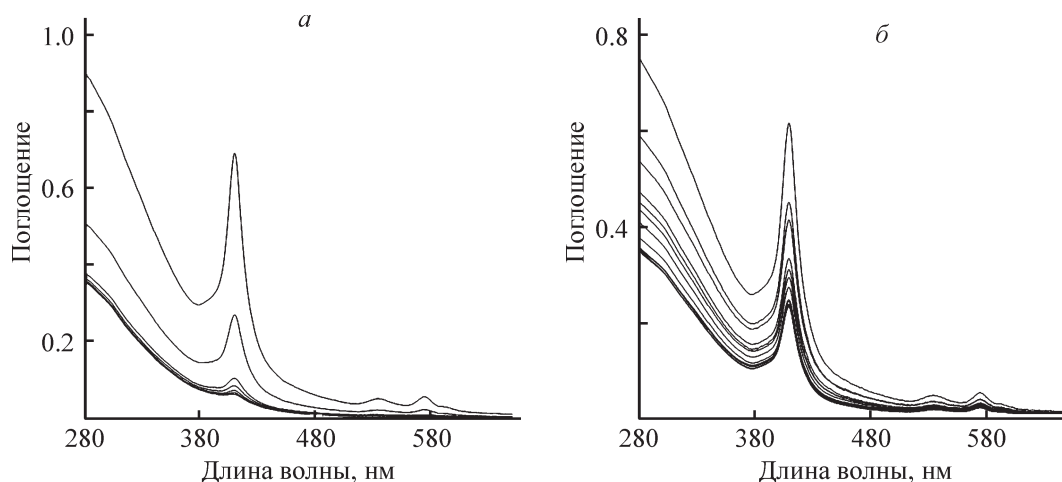


Рис. 1. Уменьшение площади спектров электронного поглощения N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов по мере его адсорбции силикагелем.

Верхняя линия соответствует исходному спектру, нижняя — спектру при достижении адсорбционного равновесия. Растворитель — бензол, исходные концентрации N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов: 0.04 (а) и 2 мг·мл⁻¹ (б).

порциональная убыль поглощения ванадилпорфиринов и асфальтенов (в 2.6 и 2.4 раза соответственно). Непропорциональная убыль поглощения означает, что при низкой концентрации ванадилпорфирины лучше связываются адсорбентом по сравнению с асфальтеновыми компонентами. Данное явление заслуживает более детального изучения, поскольку может быть использовано для повышения эффективности отделения ванадилпорфиринов от асфальтеновых компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов силикагельным адсорбентом. Для этого необходимо исследовать кинетику адсорбции, так как она может существенно различаться для ванадилпорфиринов и более крупных молекул и агрегатов асфальтенов, а также изучить равновесную адсорбцию в широком диапазоне концентраций ДМФА-экстракта асфальтенов, чтобы установить концентрационную зависимость коэффициента распределения ванадилпорфиринов и асфальтенов между адсорбентом и раствором.

На основе спектральных данных (рис. 1) были построены кинетические кривые адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов в координатах Q_t-t , где Q_t — количество адсорбированного вещества на еди-

ницу массы адсорбента ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) в момент времени t (мин). Полученные кинетические кривые (рис. 2) имеют стандартную форму с выходом на плато, свидетельствующим о достижении адсорбционного равновесия. Для аппроксимации кинетических кривых методом нелинейной регрессии были опробованы четыре наиболее употребительные в литературе модели кинетики адсорбции: уравнения псевдопервого порядка, псевдвторого порядка, Еловича [15] и диффузионная модель Вебера–Морриса [17]. Минимальные значения коэффициентов детерминации (R^2 0.446–0.863) были получены для модели Вебера–Морриса. Это говорит о том, что внутренняя диффузия не является лимитирующей стадией адсорбции асфальтеновых и ванадилпорфириновых компонентов на изученном крупнопористом силикагеле. Максимальный коэффициент детерминации R^2 для обоих адсорбатов и обеих исходных концентраций ДМФА-экстракта асфальтенов ($c_0 = 0.04$ и 2.0 $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$) был получен при аппроксимации уравнением псевдвторого порядка (2), которое и было выбрано для расчета параметров кинетики адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов (табл. 1).

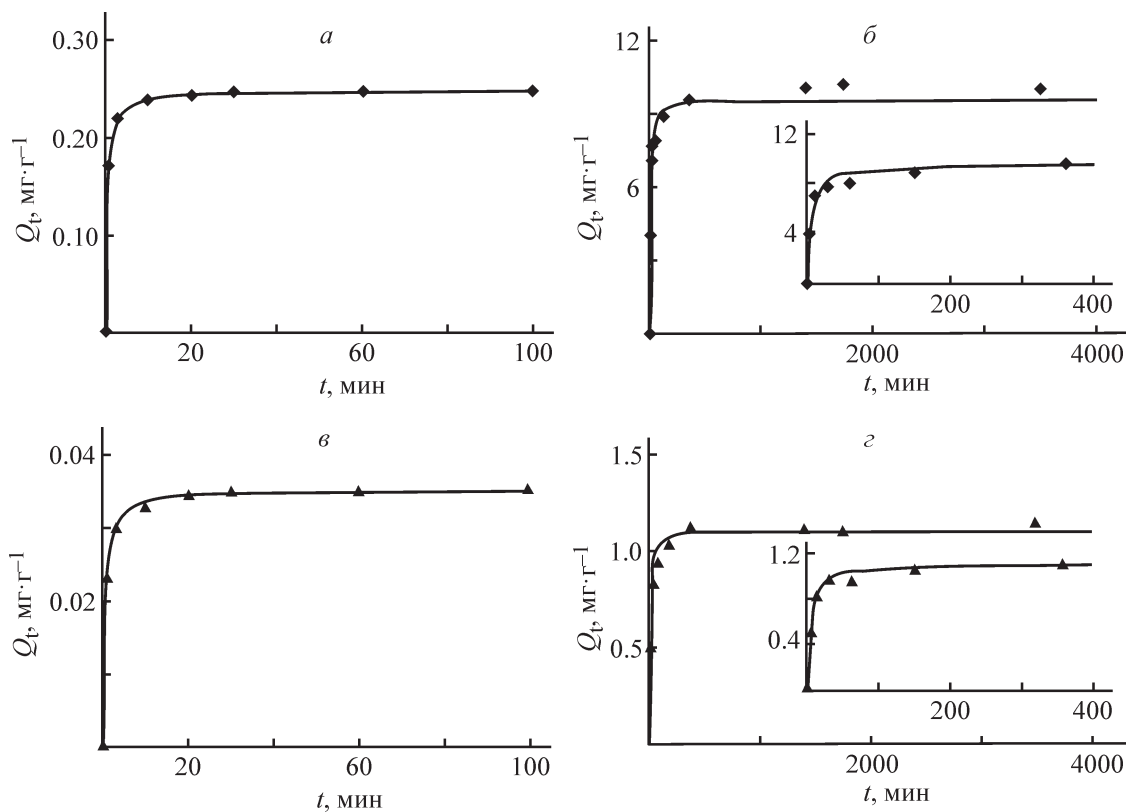


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции асфальтенов (а, б) и ванадилпорфиринов (в, з) силикагелем при начальной концентрации N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов, равной 0.04 (а, в) и 2.0 $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (б, з).

Сплошные линии — аппроксимационные кривые, рассчитанные с помощью уравнения кинетики адсорбции псевдвторого порядка (2).

Таблица 1

Зависимость параметров кинетики адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов от начальной концентрации N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов

Вещество	Количество адсорбированного вещества в состоянии равновесия Q_e , мг·г ⁻¹		Константа скорости адсорбции псевдвторого порядка k_2 , г·мг ⁻¹ ·мин ⁻¹		Начальная скорость адсорбции h_0 , мг·г ⁻¹ ·мин ⁻¹		Время достижения адсорбционного равновесия t_e , ч		R^2	
	начальная концентрация N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов c_0 , мг·мл ⁻¹									
	0.04	2.0	0.04	2.0	0.04	2.0	0.04	2.0	0.04	2.0
Асфальтены	0.25	9.58	9.29	0.023	0.57	2.15	0.71	7.3	1.000	0.972
Ванадилпорфирины	0.035	1.10	55.0	0.25	0.067	0.31	0.86	5.9	0.999	0.996

Количество адсорбированных асфальтенов и ванадилпорфиринов в состоянии адсорбционного равновесия (Q_e , табл. 1) увеличивается с ростом исходной концентрации c_0 ДМФА-экстракта асфальтенов. Константа скорости адсорбции k_2 асфальтенов и ванадилпорфиринов, напротив, уменьшается с ростом c_0 ДМФА-экстракта асфальтенов, что является типичным для адсорбционных процессов и объясняется тем, что реальный адсорбционный процесс не ограничивается одним лишь взаимодействием адсорбат–адсорбент. В случае изученных нами объектов одним из основных факторов, влияющих на кинетику адсорбции, может выступать процесс агрегации молекул асфальтенов друг с другом [18] и с ванадилпорфиринами [5]. Несмотря на то что константы скорости адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов демонстрируют обратную зависимость от c_0 ДМФА-экстракта асфальтенов, начальные скорости адсорбции h_0 выше для более концентрированного раствора (табл. 1). Также следует отметить тот факт, что начальная скорость адсорбции ванадилпорфиринов почти на порядок ниже, чем у асфальтенов, но время достижения адсорбционного равновесия t_e почти такое же. Это также может свидетельствовать

в пользу агрегации ванадилпорфиринов с асфальтеновыми компонентами при адсорбции, что приводит к выравниванию времени их уравнивания с адсорбентом.

Изотермы равновесной адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов, полученные при начальных концентрациях ДМФА-экстракта асфальтенов, варьирующихся в интервале 0.04–2.0 мг·мл⁻¹, имеют выпуклый участок относительно оси x (рис. 3), что позволяет отнести их к изотермам как I, так и II типа по классификации ИЮПАК. В связи с этим для их аппроксимации были применены уравнения монослойной адсорбции Ленгмюра (4) и многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера (5) (табл. 2). Следует отметить, что в литературе для описания изотерм адсорбции асфальтенов чаще всего применяются уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха [19]. Однако уравнение Фрейндлиха является эмпирическим, и его параметры не имеют физического смысла [20], что делает нецелесообразным его применение для выяснения механизма адсорбции. Анализ литературы показал, что уравнение Брунауэра–Эммета–Теллера ранее не использовалось для аппроксимации изотерм адсорбции асфальтенов. Однако в литературе неодно-

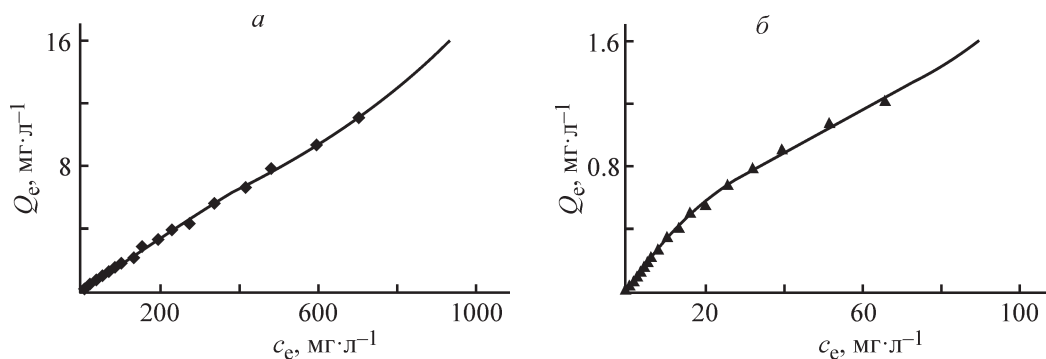


Рис. 3. Изотермы равновесной адсорбции асфальтенов (а) и ванадилпорфиринов (б) на силикагеле из раствора в бензоле.

Сплошные линии — аппроксимационные кривые, рассчитанные по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (5).

Таблица 2

Аппроксимационные параметры изотерм адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра (4) и Брунауэра–Эммета–Теллера (5)

Вещество	Адсорбционная емкость монослоя Q_m , мг·г ⁻¹		Константа адсорбции Ленгмюра для монослоя K_L , л·мг ⁻¹		Константа адсорбции для последующих слоев K_S , л·мг ⁻¹		R^2
	модель адсорбции						
	Брунауэра–Эммета–Теллера	Ленгмюра	Брунауэра–Эммета–Теллера	Ленгмюра	Брунауэра–Эммета–Теллера	Брунауэра–Эммета–Теллера	
Асфальтены	9.4	72.6	0.0022	0.00025	0.00056	0.998	0.997
Ванадилпорфирины	1.05	2.24	0.045	0.017	0.0047	0.994	0.991

кратно озвучивалось мнение, что адсорбция асфальтенов сопровождается ростом размера их агрегатов и формированием полимолекулярных слоев на поверхности адсорбента [19]. Такой механизм адсорбции по физическому смыслу близок к модели многослойной адсорбции Брунауэра–Эммета–Теллера, что и послужило для нас основанием проверить применимость данной модели для описания изотерм адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов.

Несмотря на сопоставимо высокие коэффициенты детерминации R^2 для обоих уравнений (табл. 2), модель Брунауэра–Эммета–Теллера точнее коррелирует с реальным механизмом адсорбции. Это следует из соотношения емкостей монослоя для двух изученных адсорбатов, которое для модели Брунауэра–Эммета–Теллера оказалось близко к их реальному массовому соотношению в исходном растворе (~10:1). При аппроксимации изотерм адсорбции уравнением Ленгмюра параметры Q_m для асфальтенов и ванадилпорфиринов соотносятся как ~32:1 (табл. 2). Такое аномально большое различие говорит о том, что хорошая сходимость «ленгмюровской» теоретической кривой с экспериментальной изотермой является формальной. При этом следует иметь в виду, что для ванадилпорфиринов получены кажущиеся константы K_L и K_S , а также емкость монослоя Q_m , поскольку большая часть свободных центров адсорбции оккупирована асфальтенами, присутствующими в ДМФА-экстракте в десятикратном избытке по отношению к ванадилпорфиринам. Для изолированных ванадилпорфиринов значения данных параметров могут оказаться другими, так как на их адсорбцию не будут оказывать влияние асфальтеновые компоненты, присутствующие в десятикратном избытке.

На основе данных о равновесной адсорбции асфальтенов и ванадилпорфиринов (рис. 3) была построена диаграмма зависимости доли (ω) связанного

силикагелем адсорбата (ванадилпорфиринов и асфальтенов) от массового соотношения силикагель: ДМФА-экстракт асфальтенов (рис. 4). Из представленной диаграммы видно, что параметр ω снижается для обоих адсорбатов с уменьшением соотношения силикагель: ДМФА-экстракт, при этом ванадилпорфирины демонстрируют более высокое сродство к адсорбенту по сравнению с асфальтенами. Разница (Δ) в значениях ω для ванадилпорфиринов и асфальтенов зависит от соотношения силикагель: ДМФА-экстракт асфальтенов и непрерывно уменьшается по мере роста концентрации ДМФА-экстракта в растворе (от 0.20 для соотношения 2500:1 до 0.04 для соотношения 50:1).

Диаграмма, представленная на рис. 4, была применена для подбора оптимальных условий адсорбционного концентрирования ванадилпорфиринов. Очевидно, что для повышения производительности их концентрирования необходимо использовать бо-

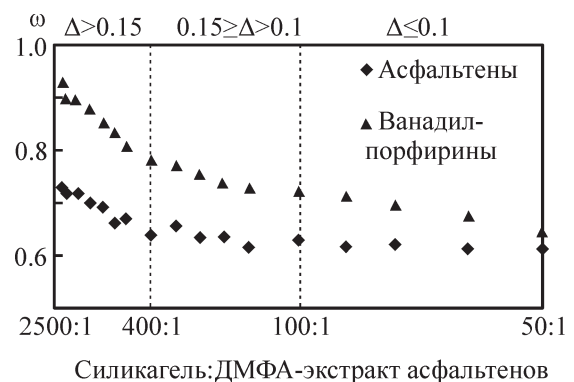


Рис. 4. Диаграмма зависимости массовой доли адсорбата, связанного силикагелем, от массового соотношения силикагель: N,N-диметилформамидный экстракт асфальтенов.

Параметр Δ рассчитывался как разница между ω ванадилпорфиринов и ω асфальтенов.

лее концентрированные растворы ДМФА-экстракта асфальтенов. Однако это, как следует из диаграммы рис. 4, приводит к снижению эффективности отделения ванадилпорфиринов от асфальтенов. В то же время проведение процесса при очень низких концентрациях нерационально, так как это ведет к перерасходу адсорбента и растворителя. Чтобы подобрать оптимальный баланс эффективности и производительности, диаграмма была поделена на три части в зависимости от значения параметра Δ : до 0.1, от 0.1 до 0.15 и свыше 0.15 (рис. 4). Выяснилось, что критерию $\Delta > 0.15$ соответствуют образцы с соотношением силикагель:ДМФА-экстракт асфальтенов 400:1 и выше. Такое соотношение представляется вполне удобным для работы, поскольку в наших предыдущих публикациях соотношение 400:1 было признано оптимальным при традиционном хроматографическом концентрировании нефтяных ванадилпорфиринов крупнопористым силикагелем [12, 13].

Завершающим этапом настоящей работы было сравнение двух методов концентрирования ванадилпорфиринов: традиционного хроматографического с применением хлороформа в качестве элюента и двустадийного адсорбционно-экстрографического, первой стадией которого является адсорбция ДМФА-экстракта асфальтенов из раствора в бензоле, а второй — экстрография адсорбированных компонентов хлороформом (колоночная хроматография и экстрография различаются тем, что в первом методе разделяемая смесь дозируется в верхний слой неподвижной фазы, а во втором — предварительно смешивается со всем ее объемом). Применение хлороформа в качестве элюента обусловлено тем, что он

имеет более высокую элюирующую силу по сравнению с бензолом, которая делает его наряду с дихлорметаном наиболее оптимальной подвижной фазой для хроматографического отделения ванадилпорфиринов от асфальтенов на силикагеле [2]. В обоих экспериментах брали одни и те же навески силикагеля (10 г) и ДМФА-экстракта асфальтенов (20 мг, соотношение силикагель:ДМФА-экстракт 500:1). В результате элюирования в обоих экспериментах были получены по 32 фракции объемом 3 мл каждая. Полученные фракции были проанализированы на УФ-спектрометре с целью выявления особенностей распределения ванадилпорфиринов по фракциям и анализа степени обогащенности фракций ванадилпорфиринами по сравнению с исходным ДМФА-экстрактом асфальтенов (рис. 5).

При адсорбционно-экстрографическом концентрировании ванадилпорфирины относительно равномерно распределяются по фракциям вплоть до фракции № 28, после чего происходит резкий скачок их выхода (рис. 5, а). При хроматографическом концентрировании наблюдается бимодальный характер распределения ванадилпорфиринов по фракциям: 56% ванадилпорфиринов выходят первым фронтом в составе фракций № 10–25, тогда как оставшиеся 44% — вторым фронтом в составе фракций № 26–32 (рис. 5, а). Все полученные ванадилпорфиринсодержащие фракции содержат в своем составе неотделившиеся асфальтеновые компоненты, поэтому важным показателем эффективности концентрирования ванадилпорфиринов является их относительное содержание во фракции (чистота). В качестве критерия чистоты выбрали параметр $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$. Для

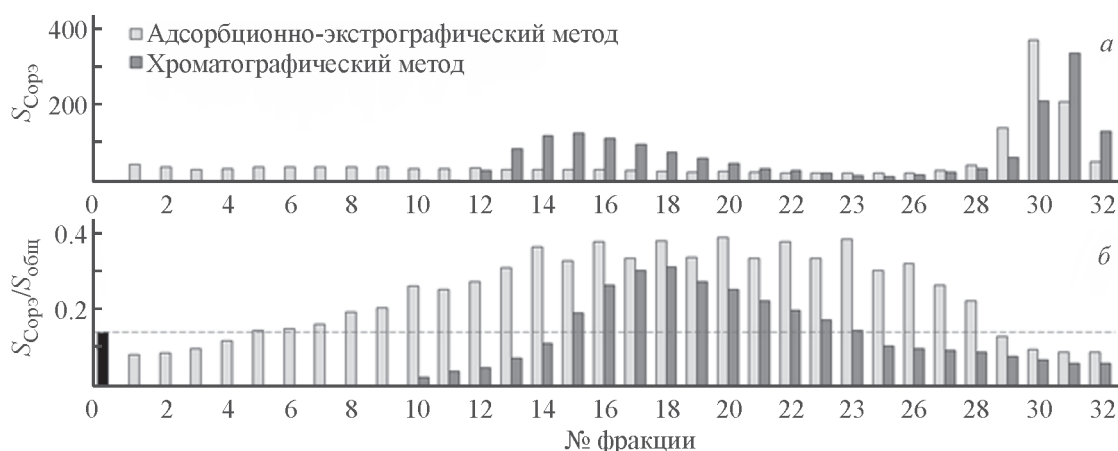


Рис. 5. Количественное распределение ванадилпорфиринов по фракциям (а) и обогащенность фракций ванадилпорфиринами (б), выраженные через площадь полосы Сорэ ванадилпорфиринов ($S_{\text{Сорэ}}$) и ее отношение к общей площади спектра ($S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$) соответственно.

Фракция № 0 на рис. 5, б — исходный ДМФА-экстракт асфальтенов.

исходного ДМФА-экстракта асфальтенов отношение $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ равно 0.14. При адсорбционно-экстрографическом концентрировании более высокую чистоту, чем у ДМФА-экстракта асфальтенов, имеют фракции № 5–28, а при хроматографическом — фракции № 15–24 (рис. 5, б). Спектральный выход ванадилпорфиринов, оказавшихся в составе более чистых фракций по сравнению с исходным объектом, составил 45 и 37% соответственно. Фракциями с максимально очищенными ванадилпорфиринами являются № 20 ($S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} = 0.39$) и 18 ($S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} = 0.31$) соответственно (рис. 6).

Таким образом, адсорбционно-экстрографический метод концентрирования ванадилпорфиринов обладает преимуществом перед традиционным хроматографическим, что выражается как в более высокой спектральной чистоте самой обогащенной фракции (рис. 6), так и в более высоком выходе ванадилпорфиринов. При этом имеется возможность дополнительно улучшить данные показатели путем увеличения соотношения адсорбент:ДМФА-экстракт асфальтенов, что увеличит параметр Δ (рис. 4) и соответственно эффективность адсорбционного отделения ванадилпорфиринов от асфальтеновых компонентов. Полная схема предложенного в настоящей работе подхода к получению высокообогащенного ванадилпорфиринового концентрата из тяжелой нефти с высоким содержанием ванадия приведена на рис. 7.

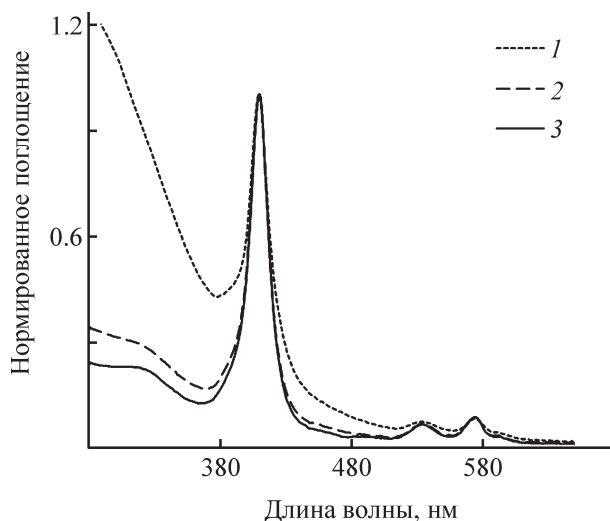


Рис. 6. Спектры электронного поглощения исходного N,N-диметилформаидного экстракта асфальтенов (1) и фракций № 18 и 20, полученных хроматографическим (2) и адсорбционно-экстрографическим (3) методами соответственно.

Растворитель — хлороформ.



Рис. 7. Схема концентрирования нефтяных ванадилпорфиринов с применением адсорбционно-экстрографического метода.

Выводы

Ванадилпорфирины, входящие в состав ДМФА-экстракта асфальтенов, демонстрируют более высокое сорбционное сродство к использованному в исследовании крупнопористому силикагелю по сравнению с асфальтеновыми компонентами экстракта. Это следует из более интенсивной убыли площади полосы Сорэ на спектре электронного поглощения адсорбирующегося ДМФА-экстракта асфальтенов по сравнению с убылью площади остальной части спектра. Изучение кинетики адсорбции показало, что различие в адсорбционном поведении ванадилпорфиринов и асфальтенов не связано с различной скоростью адсорбции данных компонентов, так как они демонстрируют сопоставимое время достижения адсорбционного равновесия с силикагелем. Результаты исследования равновесной адсорбции ДМФА-экстракта асфальтенов свидетельствуют о

том, что различие в величине адсорбционного сродства ванадилпорфиринов и асфальтенов к силикагеллю растёт по мере уменьшения концентрации экстракта. Это явление было использовано для разработки адсорбционно-экстрографического подхода к концентрированию ванадилпорфиринов, состоящего из предварительного адсорбирования ДМФА-экстракта асфальтенов в условиях повышенной селективности адсорбента к ванадилпорфиринам, и последующего элюирования адсорбированных компонентов. Благодаря более низкому содержанию асфальтеновых компонентов в твердой фазе адсорбционно-экстрографический метод позволяет добиться более эффективной очистки ванадилпорфиринов и извлечь на ~20% больше продукта по сравнению с традиционным хроматографическим концентрированием.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00089).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. А. Миронов — изучение закономерностей адсорбции ДМФА-экстракта асфальтенов, построение изотерм адсорбции и кинетических кривых, основной вклад в написание рукописи; Э. Г. Тазеева — УФ-спектроскопический анализ растворов ДМФА-экстракта асфальтенов, математическая обработка результатов измерений; Д. М. Милордов — хроматографическое концентрирование ванадилпорфиринов, сбор литературных данных; Г. Р. Абилова — получение ДМФА-экстракта асфальтенов, оформление иллюстраций; Д. И. Тазеев — адсорбционно-экстрографическое концентрирование ванадилпорфиринов; С. Г. Якубова — разработка методики экспериментов, сбор литературных данных, оформление литературного обзора; М. Р. Якубов — разработка концепции исследования, интерпретация экспериментальных результатов, рецензирование и написание рукописи.

Информация об авторах

Миронов Николай Александрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>
Тазеева Эльвира Габидуллиновна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>
Абилова Гузалия Рашидовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4837-2607>
Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>
Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>
Якубов Махмут Ренатович, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

- [1] Zhao X., Xu C., Shi Q. Structure and modeling of complex petroleum mixtures. Structure and bonding / Eds C. Xu, Q. Shi. Cham, Switzerland: Springer Int. Publ., 2015. V. 168. P. 39–70.
https://doi.org/10.1007/430_2015_189
- [2] Mironov N. A., Milordov D. V., Abilova G. R., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Methods for studying petroleum porphyrins (review) // Petrol. Chem. 2019. V. 59. N 10. P. 1077–1091.
<https://doi.org/10.1134/S0965544119100074>
- [3] Woltering M., Tulipani S., Boreham C. J., Walshe J., Schwark L., Grice K. Simultaneous quantitative analysis of Ni, VO, Cu, Zn and Mn geoporphyrins by liquid chromatography-high resolution multistage mass spectrometry: Method development and validation // Chem. Geol. 2016. V. 441. P. 81–91.
<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.005>
- [4] Zheng F., Hsu C. S., Zhang Y., Sun Y., Wu Y., Lu H., Sun X., Shi Q. Simultaneous detection of vanadyl, nickel, iron, and gallium porphyrins in marine shales from the Eagle Ford formation, South Texas // Energy Fuels. 2018. V. 32. N 10. P. 10382–10390.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01728>
- [5] Rytting B. M. K., Harper M. R., Edmond K. V., Zhang Y., Kilpatrick P. K. High-purity vanadyl petroporphyrins: Their aggregation and effect on the aggregation of asphaltenes // Energy Fuels. 2020. V. 34. N 1. P. 164–178.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03237>
- [6] Barona-Castaño J. C., Carmona-Vargas C. C., Brocksom 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>
- [7] 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>
- [8] Li L. L., Diao E. W. G. Porphyrin-sensitized solar cells // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. P. 291–304.
<http://dx.doi.org/10.1039/C2CS35257E>
- [9] Zhang Y., Schulz F., Rytting B. M. K., Walters C. C., Kaiser K., Metz J. N., Harper M. R., Merchant S. S., Mennito A. S., Qian K., Kushnerick J. D.,

- Kilpatrick P. K., Gross L.* Elucidating the geometric substitution of petroporphyrins by spectroscopic analysis and atomic force microscopy molecular imaging // *Energy Fuels*. 2019. V. 33. N 7. P. 6088–6097. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00816>
- [10] *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. N 5. P. 5711–5724. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
- [11] *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 // *ЖПХ*. 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 // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 6. P. 888–896. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060166>].
- [12] *Mironov N. A., Abilova G. R., Borisova Y. Y., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Yakubov M. R.* Comparative study of resins and asphaltenes of heavy oils as sources for obtaining pure vanadyl porphyrins by the sulfocationite-based chromatographic method // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 12435–12446. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b03411>
- [13] *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>
- [14] *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. Technol.* 2016. V. 34. P. 177–183. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627>
- [15] *Ho Y. S.* Review of second-order models for adsorption systems // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. N 3. P. 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>
- [16] *Ebadi A., Soltan Mohammadzadeh J. S., Khudiev A.* What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? // *Adsorption*. 2009. V. 15. N 1. P. 65–73. <https://doi.org/10.1007/s10450-009-9151-3>
- [17] *Weber W. J., Morris J. C.* Kinetics of adsorption on carbon from solution // *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 1963. V. 89. P. 31–39. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>
- [18] *Goual L., Sedghi M., Mostowfi F., McFarlane R., Pomerantz A. E., Saraji S., Mullins O. C.* Cluster of asphaltene nanoaggregates by DC conductivity and centrifugation // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 8. P. 5002–5013. <https://doi.org/10.1021/ef5010682>
- [19] *Adams J. J.* Asphaltene adsorption, a literature review // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 5. P. 2831–2856. <https://doi.org/10.1021/ef500282p>
- [20] *Liu Y.* Is the free energy change of adsorption correctly calculated? // *JCED*. 2009. V. 54. N 7. P. 1981–1985. <https://doi.org/10.1021/jc800661q>