

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СУЛЬФОКАТИОНИТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ

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

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
ФИЦ «Казанский научный центр РАН»,
420088, г. Казань, ул. Академика Арбузова, д. 8
E-mail: n_mir@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 декабря 2019 г.

После доработки 22 января 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

Создание эффективных методов обогащения и очистки нефтяных металлопорфиринов является необходимым условием дальнейшего развития фундаментальных и в особенности прикладных исследований их свойств и роли в процессах генезиса и созревания нефти. В настоящей работе изучен подход к хроматографическому получению высокочистых ванадилпорфиринов, основанный на применении простого в получении и использовании сульфокатионита на основе силикагеля и серной кислоты. Установлено, что при массовом соотношении силикагеля, серной кислоты и воды, равном 60:15:25, предложенный сульфокатионит наиболее эффективно удерживает непорфириновые примеси полярного экстракта асфальтенов, тогда как значительная часть ванадилпорфиринов (до ~50%) проходит через хроматографическую колонку практически без удерживания неподвижной фазой. В отличие от традиционных адсорбентов предложенный сульфокатионит позволяет получать спектрально чистые ванадилпорфирины в один этап хроматографической очистки, обеспечивая тем самым минимальный расход элюента и адсорбента. Высокая чистота полученных ванадилпорфиринов была подтверждена масс-спектрометрическим и спектроскопическими методами анализа.

Ключевые слова: нефтяные ванадилпорфирины; сульфокатионит; хроматографическая очистка; тяжелая нефть

DOI: 10.31857/S0044461820060146

Уникальные фотофизические и каталитические свойства порфиринов являются причиной высокого интереса исследователей к данному классу соединений. Область возможного применения порфиринов чрезвычайно обширна, но в последние годы наиболее активно развиваются такие направления их использования, как каталитическое оксигенирование [1], солнечная энергетика [2] и фотомедицина [3]. Данные прикладные исследования охватывают порфирины синтетического и животного-растительного происхождения. Однако существует класс порфиринов, прикладной потенциал которых до сих пор не исследован, — нефтяные металлопорфирины, или петропорфирины. Их главным преимуществом являются практически неограниченные запасы, так как они входят в состав тяжелых нефтей (содержание до

0.1%), доля которых в мировом балансе нефтедобычи неуклонно растет [4]. Благодаря этому развитие технологий промышленного применения порфиринов может перевести петропорфирины в разряд более перспективного сырья по сравнению с порфиринами синтетического и животного-растительного происхождения. Однако необходимым условием этого является разработка эффективных методов извлечения петропорфиринов из тяжелой нефти и оценка их прикладного потенциала.

Нефтяные металлопорфирины представлены преимущественно ванадил- и никельпорфириновыми комплексами (с многократным преобладанием первых), относящимися к шести основным гомологическим сериям: этио-, дезоксофиллоэритроэтио- (ДФЭП), дициклодезоксофиллоэритроэтио- (диДФЭП) пор-

фирины, а также их родо-производные (родо-этио, родо-ДФЭП и родо-диДФЭП) [5, 6]. Боковыми заместителями петропорфиринов выступают алкильные радикалы разного строения и локализации. Известны также нетипичные представители нефтяных порфиринов, имеющие в своем составе азот- и кислородсодержащие заместители, а также конденсированные гетероциклы (в частности, серосодержащие) [5].

В отличие от фундаментальных исследований [5, 6] прикладное направление химии петропорфиринов, за редкими исключениями [7], практически не развивается. Главным образом это связано с тем, что изучение химических (в частности, каталитических) свойств требует качественной очистки петропорфиринов от непорфириновых компонентов. Петропорфирины входят в состав высококипящих полярных фракций нефти, которые характеризуются чрезвычайно сложным многокомпонентным составом, что серьезно усложняет их очистку. Так, для получения высокочистых ванадилпорфиринов приходится прибегать к трудоемкой и многоступенчатой процедуре, состоящей из следующих стадий: 1) отделение асфальтенов от нефти; 2) получение ванадилпорфириносодержащей полярной фракции асфальтенов на экстракторе Сокслета; 3) многостадийное хроматографическое извлечение ванадилпорфиринов из полярной фракции на традиционных адсорбентах (силикагель, алюмогель) в градиентном режиме элюирования [8]. Наиболее сложным, а также ресурсо- и времязатратным этапом является хроматографическая очистка, что связано с необходимостью проведения нескольких циклов очистки, в ходе которых ванадилпорфирины выходят из колонки в составе одной из последних фракций.

Ранее [9–11] мы предложили подход, в котором описанные выше этапы 2 и 3 заменены более экспрессными и экономичными процедурами. Так, вместо экстракции на аппарате Сокслета применена разработанная нами [12] осадительная экстракция N,N-диметилформамидом (ДМФА) с последующим удалением остаточных неполярных компонентов на колонке с силикагелем, в результате чего получается так называемый первичный концентрат ванадилпорфиринов. Другой особенностью подхода является применение сульфокатионита на этапе хроматографической очистки первичного концентрата ванадилпорфиринов вместо традиционных адсорбентов. Благодаря способности $-SO_3H$ -групп сульфокатионита к селективному взаимодействию с основными азотсодержащими группами непорфириновых компонентов полярных фракций нефти (у ванадилпорфиринов атомы азота защищены хелатированным ванади-

ем) становится возможным получение высокочистых ванадилпорфиринов в один этап хроматографической очистки. Не менее важным преимуществом сульфокатионита является слабое удерживание ванадилпорфиринов, в результате чего они выходят из хроматографической колонки в виде самой первой окрашенной фракции практически с мертвым объемом элюента. Оба этих фактора обеспечивают минимально возможный расход адсорбента и элюентов.

В качестве сульфокатионитов были исследованы коммерческая катионообменная смола КУ-2-8 и сульфированные асфальтены [9–11]. Несмотря на высокую эффективность данных сульфокатионитов, у них есть ряд недостатков, ограничивающих их применимость для очистки значительных (препаративных) количеств ванадилпорфиринов. В случае КУ-2-8 таким недостатком является необходимость измельчения твердых полимерных гранул смолы с последующим получением фракции <0.1 мм на ситах. Для получения асфальтенового сульфокатионита требуется тщательная очистка асфальтенов и синтез с использованием агрессивных реагентов (концентрированная серная кислота и олеум) [13]. Кроме того, при очистке ванадилпорфиринов данными сульфокатионитами требуется подача элюента под давлением, что значительно усложняет техническую сторону процесса очистки. В связи с этим целью настоящей работы являлись создание и оптимизация состава альтернативного сульфокатионита на основе силикагеля и серной кислоты, лишенного вышеперечисленных недостатков.

Экспериментальная часть

Все растворители и реагенты имели квалификацию не ниже х.ч. Хлороформ перегоняли над P_2O_5 непосредственно перед экспериментом. Силикагель марки АСКГ (ГОСТ 3956–76) непосредственно перед использованием осушали в течение 5 ч при $150^\circ C$. В качестве синтетического ванадилпорфирина применяли ванадилэтиопорфирин состава $C_{32}H_{36}N_4O_4V$ (Alfa Aesar®, каталожный номер 39586). В качестве источника получения нефтяных ванадилпорфиринов применяли тяжелую нефть Смородинского месторождения (скв. № 254), характеристики которой приведены в таблице (данные из [9–11]).

Сульфокатионит с необходимым содержанием серной кислоты получали путем смешивания навески силикагеля с рассчитанным объемом 50%-ного водного раствора кислоты. Полученную пастообразную массу тщательно перемешивали и сушили при периодическом помешивании при $150^\circ C$ в течение

Характеристика нефти Смородинского месторождения, скв. № 254

Плотность ρ , г·см ⁻³	Содержание, мас%				V, мас%		Ni, мас%		
	нк-200°C	масла	смолы	асфальтены	сера	нефть	асфальтены	нефть	асфальтены
0.952	7.7	44.2	29.7	18.4	3.46	0.084	0.702	0.014	0.048

необходимого времени или до требуемого значения влажности. Готовый сульфокатионит хранили в герметичной таре.

Первичный концентрат ванадилпорфиринов, который использовался для последующего извлечения последних с применением сульфокатионита, получали методом, детально описанным ранее [10, 11]. Для хроматографической очистки ванадилпорфиринов ~4 см³ сульфокатионита вносили в картридж для флэш-хроматографии (PureFlash, Starlab Scientific, Китай) внутренним диаметром 12.8 мм. В верхнюю часть неподвижной фазы вводили 1 мг первичного концентрата в виде 1%-ного раствора в хлороформе. Элюирование ванадилпорфиринов происходило без приложения внешнего давления, расход элюента(ов) составлял ~1 мл·мин⁻¹.

Спектры электронного поглощения в УФ- и видимом диапазонах регистрировали на спектрометре ПЭ-5400УФ (Экросхим, Россия) в кварцевых кюветках с толщиной слоя раствора 1 см. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ) получали на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Германия) в линейном режиме с использованием Nd:YAG лазера (355 нм). Масс-спектр ванадилпорфиринов был получен в режиме регистрации положительных ионов с применением 1,8,9-тригидроксиантрацена в качестве матрицы, обоснование выбора которой приведено в работе [6]. Идентификация ванадилпорфиринов осуществлялась по сигналам их молекулярных катион-радикалов [M]⁺. Инфракрасный спектр получали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (Perkin Elmer, США), для чего наносили образец очищенных ванадилпорфиринов в виде раствора в толуоле на диск из KBr и высушивали до образования тонкой пленки. Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) получали на спектрометре SE/X-2544 (Radiopan, Польша), образцы растворяли в толуоле.

Оценку обогащенности образцов ванадилпорфиринами до и после очистки сульфокатионитом осуществляли по их УФ-спектрам. В качестве меры обогащенности по аналогии с нашими предыдущими работами [9–11] использовали параметр A_S/A_b , где A_S — интенсивность поглощения на длине волны, соответствующей максимуму полосы Сорэ ванадил-

порфиринов (~410 нм), A_b — поглощение непорфириновых примесей (фоновое поглощение) на той же длине волны. Для расчета величины A_b в программе MS Excel строили аппроксимационную кривую по экспериментальным точкам в интервале 340–480 нм, исключая диапазон, соответствующий полосе Сорэ (370–450 нм). Величину A_b рассчитывали из уравнения полученной кривой как интенсивность поглощения под линией аппроксимации. Поглощение выше линии аппроксимации относили к поглощению ванадилпорфиринов, A_{VP} ($A_{VP} = A_S - A_b$). Параметр A_{VP} использовали для расчета выхода ванадилпорфиринов и их распределения по фракциям в ходе градиентного элюирования первичного концентрата элюентами возрастающей полярности. Согласно ранее полученным результатам [9–11], синтетический ванадилэтиопорфирин и хорошо очищенные нефтяные ванадилпорфирины имеют параметр A_S/A_b выше 20. С уменьшением содержания ванадилпорфиринов в образце параметр A_S/A_b стремится к 1.

Обсуждение результатов

Предварительные тесты показали, что независимо от содержания серной кислоты обезвоженный (осушенный до постоянной массы) сульфокатионит, приготовленный путем смешивания силикагеля и водного раствора серной кислоты, является непригодным для извлечения ванадилпорфиринов из первичного ванадилпорфиринового концентрата по причине прочного удерживания всех компонентов введенного в хроматографическую колонку образца. Увеличение полярности элюента (хлороформа) путем добавления к нему от 3 до 10% изопропилового спирта не приводит к отделению фронта ванадилпорфиринов от непорфириновых компонентов образца. Дальнейшее увеличение доли спирта в элюенте является нецелесообразным, так как ведет к вымыванию серной кислоты из колонки.

Из-за невозможности подобрать растворитель, который обладал бы достаточной элюирующей силой по отношению к ванадилпорфиринам, но не разрушал при этом сам сульфокатионит, решили оптимизировать состав сульфокатионита таким образом, чтобы можно было элюировать ванадилпорфирины чистым

хлороформом. Для этого была приготовлена серия сульфокатионитов, различающихся по содержанию серной кислоты (от 8 до 31 мас% относительно условно «безводного» сульфокатионита) и воды в качестве деактиватора адсорбента. Влажность сульфокатионита регулировалась варьированием времени его осушки (от 40 до 100 мин), при этом точное содержание воды на данном этапе не определялось. 40 мин — минимальное время осушки, которое требовалось для перехода пастообразной смеси силикагеля и водного раствора серной кислоты в свободно-сыпучую форму, 100 мин — время осушки сульфокатионита практически до постоянной массы.

Приготовленные таким образом образцы сульфокатионита были использованы в качестве неподвижной фазы при хроматографическом выделении ванадилпорфиринов из их первичного асфальтенового концентрата. Элюирование осуществляли хлороформом, при этом для всех образцов отбирали одинаковый объем элюата, обогащенного ванадилпорфиринами. Полученные элюаты анализировали на УФ-спектрометре и по полученным спектрам рассчитывали параметры A_S/A_B и A_{VP} . Первый параметр использовался в качестве меры обогащенности элюата ванадилпорфиринами, второй — для определения выхода ванадилпорфиринов путем сравнения величин A_{VP} , измеренных для исходного первичного концентрата и обогащенных ванадилпорфиринами элюатов.

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют о том, что присутствие воды кардинальным образом изменяет свойства сульфокатионита. В ходе элюирования для всех образцов сульфокатионита наблюдалось отделение бордовой полосы, соответствующей ванадилпорфиринам, от основной массы первичного

концентрата, введенного в колонку. Исключением оказались только образцы с максимальным временем сушки (100 мин), для которых фронт введенного в колонку первичного концентрата оставался неподвижным при любом содержании серной кислоты в силикагеле.

Все протестированные образцы сульфокатионита со временем сушки 40–80 мин обеспечивают получение более обогащенных ванадилпорфириновых концентратов по сравнению с исходным первичным концентратом. Так, если для первичного концентрата ванадилпорфиринов величина A_S/A_B имеет значение 4,8, то для обогащенных на сульфокатионите ванадилпорфиринов этот параметр принимает более высокие значения, лежащие в интервале 5,3–14,2. Выход ванадилпорфиринов снижается с увеличением времени осушки сульфокатионита (рис. 1), однако зависимость параметра A_S/A_B от времени осушки и содержания серной кислоты в силикагеле имеет менее предсказуемый характер. Наибольшее обогащение элюата ванадилпорфиринами наблюдается для сульфокатионита со временем осушки 60 мин и содержанием серной кислоты 15–31 мас% ($A_S/A_B = 11,8–14,2$, выход ванадилпорфиринов 35,3–52,2%). Близкие значения A_S/A_B получены также для образцов сульфокатионита со временем осушки 80 мин и содержанием кислоты 8 и 15 мас% ($A_S/A_B = 11,2$ и 11,9 соответственно), однако выход ванадилпорфиринов в данном случае был существенно ниже (15,9 и 20,1% соответственно).

Анализ полученных параметров A_S/A_B и выхода ванадилпорфиринов (рис. 1) свидетельствует о том, что наиболее эффективными являются образцы сульфокатионита со временем осушки 60 мин и содержанием кислоты 21 и 26 мас%. Поскольку первый образец

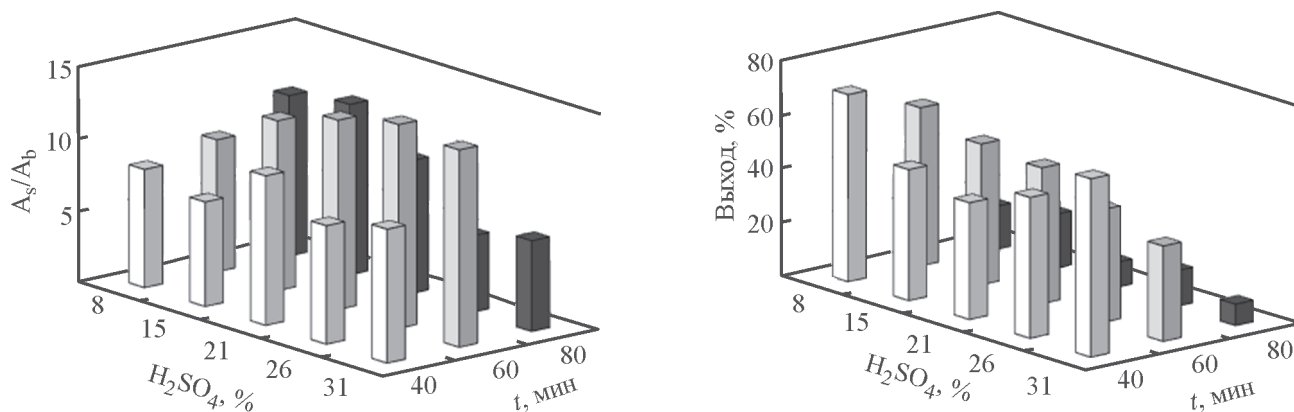


Рис. 1. Влияние времени осушки сульфокатионитного сорбента и доли серной кислоты в его составе на степень обогащения (A_S/A_B) и выход ванадилпорфиринов в процессе их хроматографического извлечения из первичного концентрата нефтяных ванадилпорфиринов.

обеспечивает более высокий выход ванадилпорфиринов (50.3% против 41.8%), а второй — более высокое обогащение ($A_S/A_B = 13.2$ и 14.2 соответственно), оптимальным следует признать промежуточное значение содержания серной кислоты в 24 мас% (без учета содержания воды в сульфокатионите, так как его влажность еще неизвестна). Осушка этих двух сульфокатионитов при 150°C до постоянной массы позволила установить, что содержание воды в них одинаково и составляет 25 мас%. Пересчет 24 мас% серной кислоты в условно «безводном» сульфокатионите на сульфокатионит 25%-ной влажности приводит к значению содержания кислоты 15 мас%.

На основании полученных данных был приготовлен сульфокатионит с содержанием воды и серной кислоты 25 и 15 мас% соответственно. Хроматографическое тестирование данного сульфокатионита позволило получить концентрат ванадилпорфиринов с выходом и параметром A_S/A_B , полученными из спектральных данных (рис. 2), равными 45.2% и 15.6 соответственно.

Следует отметить, что если выход ванадилпорфиринов оказался близок к полученному ранее для КУ-2-8 (45.2% против 47.0% [11]), то степень их обогащения оказалась заметно ниже той, что была получена для КУ-2-8 при хроматографическом извлечении ванадилпорфиринов из аналогичного объекта ($A_S/A_B = 15.6$ против $\gg 20$ [11]). Поскольку источник ванадилпорфиринов был один и тот же (первичный концентрат, выделенный из ДМФА-экстракта асфаль-

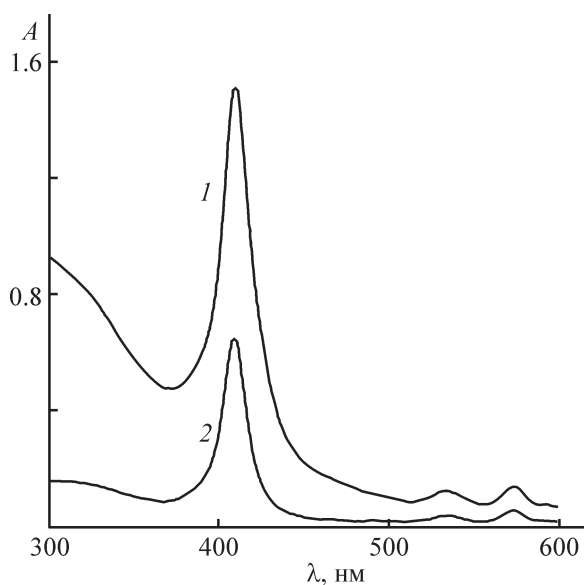


Рис. 2. Спектры электронного поглощения исходного первичного концентрата нефтяных ванадилпорфиринов (1) и ванадилпорфиринов, очищенных с помощью силикагельного сульфокатионита (2).

тенов смородинской нефти), можно назвать две наиболее вероятные причины сниженной эффективности нового сульфокатионита по сравнению с исследованным ранее КУ-2-8. Первая — это слишком высокая для данного сорбента элюирующая сила хлороформа, что приводит к повышенному соэлюированию непорфириновых примесей. Вторая — перегрузка сульфокатионита из-за более низкой сорбционной емкости по сравнению с КУ-2-8.

Для проверки первой версии было проведено градиентное элюирование первичного концентрата ванадилпорфиринов через сульфокатионит элюентами возрастающей полярности: гексан–хлороформ (1:1), гексан–хлороформ (1:3), хлороформ, изопропанол–хлороформ (3:97), изопропанол–хлороформ (10:90). Были получены пять фракций (по числу элюентов), спектры электронного поглощения которых приведены на рис. 3. Количественное распределение ванадилпорфиринов по фракциям 1–5 оказалось следующим: 11.2, 48.5, 13.5, 22.8 и 4.0% соответственно. Таким образом, наибольшее количество извлекаемых ванадилпорфиринов (48.5%) приходится на фракцию гексан–хлороформ (1:3). На стадии элюирования чистым хлороформом извлекается дополнительное количество ванадилпорфиринов (13.5%), но при этом важно, что область поглощения непорфириновых примесей (< 380 нм) у данной фракции ниже, чем у предыдущей. Резкий рост элюирования примесей происходит только после введения спирта в состав элюента. Это свидетельствует о том, что хлороформ является оптимальным элюентом, позволяющим извлекать

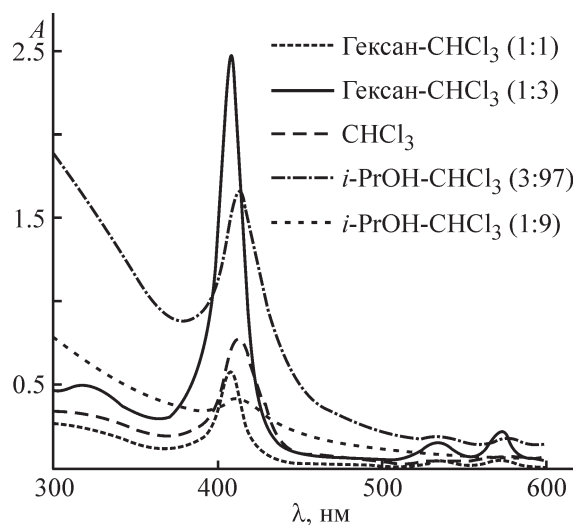


Рис. 3. Распределение ванадилпорфиринов по фракциям в ходе их хроматографического извлечения с помощью силикагельного сульфокатионита элюентами возрастающей полярности.

максимальное количество ванадилпорфиринов без заметного роста соэлюирования непорфириновых примесей.

Для проверки версии о сниженной сорбционной емкости силикагелевого сульфокатионита по сравнению с КУ-2-8 вместо картриджей для флэш-хроматографии была применена стеклянная хроматографическая колонка, в которую был внесен сульфокатионит с высотой слоя в 3 раза большей, чем в случае флэш-картриджей. Элюирование первичного концентрата хлороформом в данных условиях привело к отделению насыщенно-розовой полосы ванадилпорфиринов, которая вышла из колонки практически с мертвым объемом элюента, что свидетельствует о минимальном удерживании ванадилпорфиринов сульфокатионитом. Спектр электронного поглощения полученных ванадилпорфиринов показал значительно более низкое фоновое поглощение непорфириновых примесей по сравнению с ванадилпорфиринами, выделенными на короткой колонке (рис. 4). Более того, по данному показателю полученные ванадилпорфирины оказались близки к чистому синтетическому ванадилэтиопорфиру — аналогу нефтяных петропорфиринов (рис. 4). По параметру A_S/A_B извлеченные на силикагелевом сульфокатионите ванадилпорфирины сравнивались с синтетическим ванадилэтиопорфирином и с ванадилпорфиринами, полученными ранее на КУ-2-8 и асфальтеновом сульфокатионите ($A_S/A_B \gg 20$) [10, 11]. Таким образом, версия меньшей сорбционной емкости силикагелевого сульфокатионита нашла подтверждение, но это не снижает достоинств нового сульфокатионита в силу чрезвычайной простоты его приготовления и более

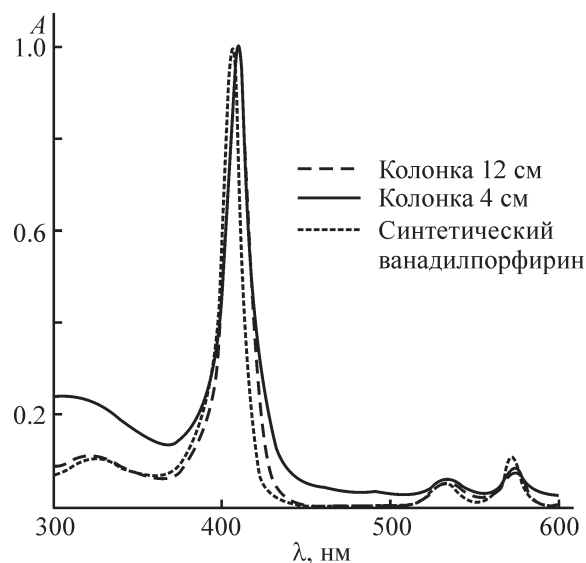


Рис. 4. Сопоставление спектров электронного поглощения нефтяных ванадилпорфиринов, очищенных на хроматографических колонках разной длины (неподвижная фаза — силикагелевый сульфокатионит), со спектром синтетического ванадилэтиопорфирина.

простых условий хроматографирования (элюирование при атмосферном давлении однокомпонентным элюентом) по сравнению с КУ-2-8 и синтетическим асфальтеновым сульфокатионитом [9–11].

С целью оценки состава очищенных ванадилпорфиринов был получен их масс-спектр МАЛДИ в диапазоне m/z 0–1000 (рис. 5). На спектре видна характерная для нефтяных ванадилпорфиринов гомологическая «гребенка». В нашем случае она находится в диапазоне m/z 463–683 и соответствует гомологам C_{27} – C_{42} наиболее распространенных типов ванадилпорфи-

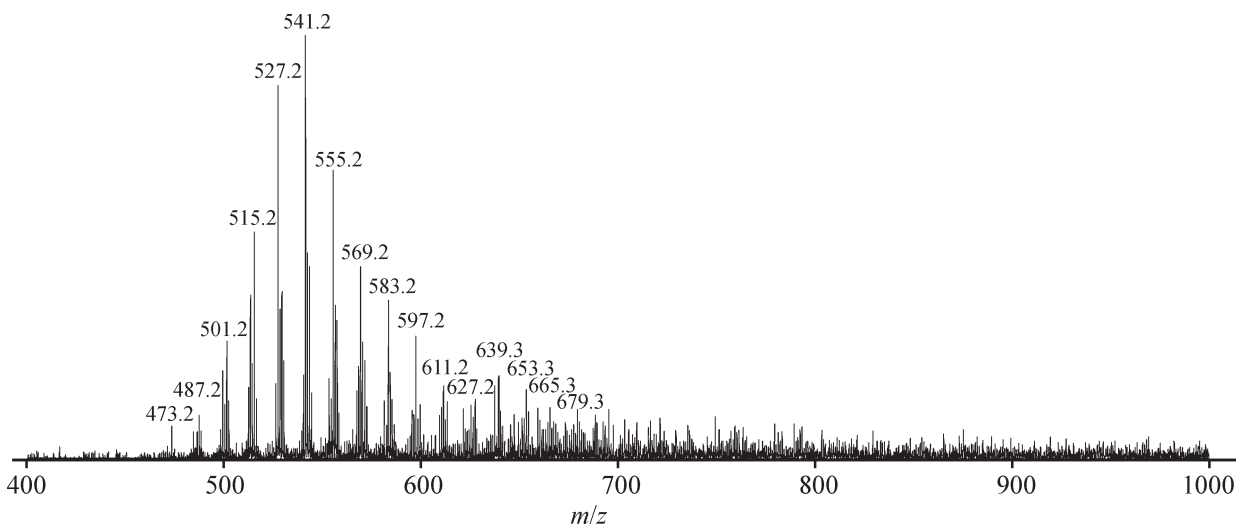


Рис. 5. Масс-спектр МАЛДИ нефтяных ванадилпорфиринов, извлеченных с помощью силикагелевого сульфокатионита.

ринов: этио- (m/z 473 + 14*n*), ДФЭП- (m/z 471 + 14*n*), диДФЭП (m/z 469 + 14*n*), родо-этио- (m/z 467 + 14*n*), родо-ДФЭП (m/z 465 + 14*n*) и родо-диДФЭП-ванадилпорфиринов (m/z 463 + 14*n*), где *n* — целое число от 0 до 16. Наиболее представительным гомологом является C_{32} -ДФЭП-ванадилпорфирин (9.2%, m/z 541), тогда как количественное соотношение указанных выше типов ванадилпорфиринов следующее: 23.4, 48.1, 13.2, 6.7, 4.3 и 4.3% соответственно.

При высоких значениях m/z (свыше ~650) в масс-спектре начинают преобладать сигналы неидентифицируемых компонентов нефти, что затрудняет идентификацию более тяжелых (с числом атомов углерода более 42) гомологов ванадилпорфиринов. По масс-спектру видно, что в образце присутствуют компоненты со значениями m/z , большими, чем у идентифицированных нами ванадилпорфиринов. Существующие на настоящий момент представления о компонентном составе тяжелых полярных фракций нефти позволяют предположить, что неидентифицированные сигналы в масс-спектре очищенных ванадилпорфиринов могут относиться к нетипичным представителям нефтяных металлопорфиринов, содержащим дополнительные гетероатомные группы (порфирины состава $C_nH_mN_4VO_2$, $C_nH_mN_4VO_3$, $C_nH_mN_4VO_4$, $C_nH_mN_4VOS$, $C_nH_mN_5VO$, $C_nH_mN_5VO_2$ и др. [5], в том числе содержащие вместо ванадила другой металл), высокомолекулярным нефтяным кислотам [14] и остаточным асфальтевым компонентам, не относящимся к двум указанным классам соединений. Следует отметить, что метод МАЛДИ

не предназначен для строгой количественной оценки компонентного состава по масс-спектру, так как разные классы химических соединений могут иметь различный отклик (вплоть до полного его отсутствия) при анализе данным методом.

Об отсутствии в составе очищенных ванадилпорфиринов существенного количества нефтяных кислот можно судить по ИК-спектру (рис. 6). Поскольку карбоновые кислоты характеризуются высокоинтенсивной полосой поглощения в области ~1700 cm^{-1} , соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, очень слабый пик поглощения при 1723 cm^{-1} , наблюдаемый на ИК-спектре очищенных ванадилпорфиринов, не позволяет говорить об их заметном загрязнении нефтяными кислотами.

В то же время ЭПР-спектр толуольного раствора очищенных ванадилпорфиринов, состоящий, аналогично спектру синтетического ванадилэтиопорфирина, из восьми эквидистантных сверхтонких линий от ядра ^{51}V ($J = 7/2$) [15, 16], не содержит линии свободного органического радикала (СОР). Анализ ЭПР-спектров для серии объектов с возрастающим содержанием ванадилпорфиринов показал, что линия СОР, представленная одиночной изотропной линией ($S = 1/2$), наблюдается только для исходных асфальтенов, ДМФА-экстракта асфальтенов и первичного концентрата ванадилпорфиринов (рис. 7). Присутствие парамагнитных СОР связывают с ключевой составляющей асфальтенов — поликонденсированными ароматическими структурами (включая гетероциклические), делокализуемыми неспаренными электронами,

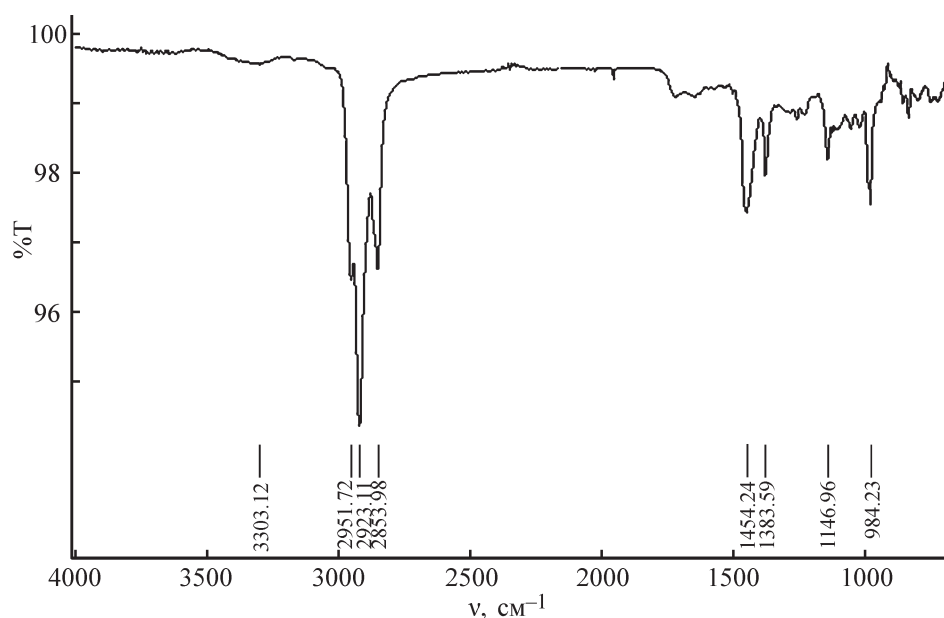


Рис. 6. ИК-спектр нефтяных ванадилпорфиринов, извлеченных с помощью силикагелевого сульфокатионита.

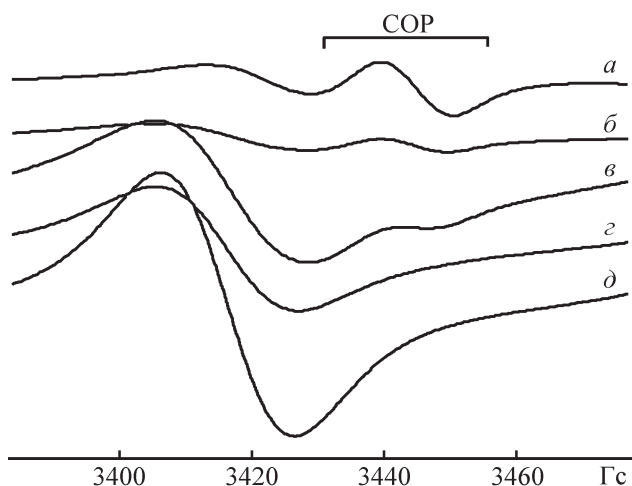


Рис. 7. Фрагменты ЭПР-спектров исходных асфальтенов (а); ДМФА-экстракта асфальтенов (б); первичного концентрата ванадилпорфиринов (в); ванадилпорфиринов, очищенных с помощью силикагелевого сульфокатионита (г), и синтетического ванадилэтиопорфирина (д).

SOR — линия свободного органического радикала.

образующиеся в результате разрыва связей С–Н, С–С и др. [15, 17]. Отсутствие линии SOR на ЭПР-спектре очищенных ванадилпорфиринов свидетельствует о том, что неидентифицированные высокомолекулярные пики на их масс-спектре МАЛДИ, по всей видимости, не относятся к парамагнитным непорфириновым асфальтеновым компонентам.

Таким образом, качественный анализ состава очищенных ванадилпорфиринов методами масс-спектрометрии МАЛДИ, УФ-, ИК- и ЭПР-спектроскопии свидетельствует в пользу высокой эффективности очистки асфальтеновых ванадилпорфиринов сульфокатионитом на основе силикагеля, модифицированного серной кислотой. Можно предположить, что неидентифицированные минорные компоненты, наблюдаемые в масс-спектре МАЛДИ, в значительной мере относятся к нетипичным представителям нефтяных металлопорфиринов. Для более точной оценки необходимо выполнение анализа компонентного состава методами масс-спектрометрии сверхвысокого разрешения ($m/\Delta m_{50\%} > 500$ тыс.), которая достигается применением масс-анализаторов ион-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT-ICR MS) [6].

Выводы

Сульфокатионит на основе макропористого силикагеля, содержащего 25 мас% воды и 15 мас% серной кислоты, является эффективным адсорбентом при

хроматографическом извлечении нефтяных ванадилпорфиринов из полярного экстракта асфальтенов. Основными преимуществами данного сульфокатионита перед исследованными ранее катионообменной смолой КУ-2-8 и асфальтеновым сульфокатионитом являются простота получения и возможность проведения гравитационного элюирования ванадилпорфиринов без приложения внешнего давления. Спектральная чистота ванадилпорфиринов, извлеченных с помощью силикагелевого сульфокатионита, оцененная по спектрам их электронного поглощения, сопоставима с таковой для синтетического ванадилэтиопорфирина и ванадилпорфиринов, полученных ранее с помощью катионообменной смолы КУ-2-8 и асфальтенового сульфокатионита. Из анализа состава очищенных ванадилпорфиринов методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, а также масс-спектрометрии МАЛДИ можно сделать вывод об отсутствии заметного загрязнения полученного продукта остаточными непорфириновыми асфальтеновыми компонентами (нафтеновыми кислотами и поликонденсированными ароматическими соединениями). Очищенные ванадилпорфирины состоят преимущественно из гомологов C_{27} – C_{42} с преобладанием порфиринов ДФЭП-типа (48.1%).

Благодарности

Авторы благодарят ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН за техническую поддержку проведенных исследований.

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 об авторах

Миронов 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>

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

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

Тазеев Дамир Ильдарович, к.х.н.,
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7074-6508>
 Морозов Владимир Иванович, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-8785-6212>
 Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>
 Якубов Махмут Ренатович, к.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

- [1] 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>
- [2] 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>
- [3] 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>
- [4] Якуцени В. П., Петрова Ю. Э., Суханов А. А. Нетрадиционные ресурсы углеводородов — резерв для восполнения сырьевой базы нефти и газа России // *Нефтегаз. геология. Теория и практика*. 2009. Т. 4. № 1. Статья № 11_2009.
- [5] 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
- [6] Миронов Н. А., Милордов Д. В., Абилова Г. Р., Якубова С. Г., Якубов М. Р. Методы исследования нефтяных порфиринов // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 10 [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>].
- [7] Агагусейнова М. М., Абдуллаева Г. Н. Каталитическое окисгенирование олефинов нефтяными металлопорфиринами // *Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. № 9. С. 12–15.
- [8] 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>
- [9] Миронов Н. А., Синяшин К. О., Абилова Г. Р., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Якубова С. Г., Борисов Д. Н., Грязнов П. И., Борисова Ю. Ю., Якубов М. Р. Хроматографическое извлечение ванадилпорфиринов из смол тяжелой нефти // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2017. № 8. С. 1450–1455 [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 Y. Y., Yakubov M. R. Chromatographic isolation of vanadyl porphyrins from heavy oil resins // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. N 8. P. 1450–1455. <https://doi.org/10.1007/s11172-017-1907-4>].
- [10] 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>
- [11] 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>
- [12] 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 // *Pet. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 177–183. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627>
- [13] 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 // *Pet. Sci. Technol.* 2016. V. 34. P. 1805–1811. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1230751>
- [14] Rowland S. M., Robbins W. K., Corilo Y. E., Marshall A. G., Rodgers R. P. Solid-phase extraction fractionation to extend the characterization of naphthenic acids in crude oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 8. P. 5043–5048. <https://doi.org/10.1021/ef5015023>
- [15] Гилинская Л. Г. Спектры ЭПР комплексов V(IV) и структура нефтяных порфиринов // *ЖСХ*. 2008. Т. 49. № 2. С. 259–268 [Gilinskaya L. G. EPR spectra of V(IV) complexes and the structure of oil porphyrins // *J. Struct. Chem.* 2008. V. 49. P. 245–254. <https://doi.org/10.1007/s10947-008-0120-6>].
- [16] Мартыанов О. Н., Ларичев Ю. В., Морозов Е. В., Трухан С. Н., Казарян С. Г. Развитие и применение современных методов IN SITU для исследования стабильности нефтяных систем и физико-химических процессов в них // *Успехи химии*. 2017. Т. 86. № 11. С. 999–1023 [Martyanov O. N., Larichev Y. V., Morozov E. V., Trukhan S. N., Kazarian S. N. The stability and evolution of oil systems studied via

advanced methods in situ // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 11. P. 999–1023.
<http://doi.org/10.1070/RCR4742>].

- [17] *Ramachandran V., Van Tol J., McKenna A. M., Rodgers R. P., Marshall A. G., Dalal N. S.* High field electron paramagnetic resonance characterization

of electronic and structural environments for paramagnetic metal ions and organic free radicals in deepwater horizon oil spill tar balls // Anal. Chem. 2015. V. 87. N 4. P. 2306–2313.
<https://doi.org/10.1021/ac504080g>
