

УДК 665.6.033.28 : 669.292 : 669.24

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ И НИКЕЛЯ ПРИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОМ АДСОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ И ЭКСТРАКЦИОННОМ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ СМОЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

© 2021 г. С. Г. Якубова<sup>1</sup>, Г. Р. Абилова<sup>1</sup>, Э. Г. Тазеева<sup>1</sup>, Ю. Ю. Борисова<sup>2</sup>,  
Д. В. Милордов<sup>1</sup>, Д. И. Тазеев<sup>1</sup>, Н. А. Миронов<sup>1</sup>, М. Р. Якубов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>2</sup> ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия

E-mail: yakubovasg@mail.ru

Поступила в редакцию 16.09.2020 г.

После доработки 06.10.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

На примере тяжелых высокосернистых нефтей из пермских и каменноугольных отложений Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна (Россия) изучены особенности распределения ванадия и никеля в процессе фракционирования смол. Разделение смол на фракции осуществлялось колоночной хроматографией на силикагеле с последующей экстракцией диметилформамидом (ДМФА). Полученные результаты показывают, что преобладающая доля соединений ванадия и никеля в смолах при их адсорбционно-хроматографическом и экстракционном фракционировании распределяется в состав компонентов с пониженным содержанием карбонильных и карбоксильных групп, а также алифатических структур.

**Ключевые слова:** тяжелая нефть; смолы; ванадий; никель; хроматография; экстракция; N,N-диметилформамид; ИК-Фурье спектроскопия

DOI: 10.1134/S2782385721010041

Тяжелые нефти (ТН) отличаются повышенным содержанием асфальтено-смолистых компонентов и гетероатомов — серы, азота и кислорода, а также ванадия и никеля [1–5]. Смолы подобны по структуре асфальтенам, однако, имеют меньшую молекулярную массу [6–8]. В асфальтенах и смолах ТН различных месторождений и продуктивных комплексов содержание металлов может значительно различаться [9, 10]. При переработке тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических процессов имеются существенные ограничения по содержанию ванадия и никеля, которые необратимо дезактивируют катализаторы [11–14]. При выборе схем переработки или облагораживания ТН информация о составе асфальтенов и смол является важным фактором [15]. Выявление закономерностей по распределению соединений ванадия и никеля в составе смол для ТН позволит более эффективно выбирать технологии их деметаллизации. Одним из методов выделения металлосодержащих соеди-

нений из нефтей и нефтяных компонентов являются экстракция и осаждение, основанные на различной растворимости отдельных соединений в различных растворителях. Ранее нами было показано, что при экстракции N,N-диметилформамидом (ДМФА) из асфальтенов ТН в экстракт извлекается максимальное количество ванадия [16, 17]. Однако до настоящего времени особенности распределения ванадия и никеля при фракционировании смол ТН остаются недостаточно изученными. С этой целью проведено изучение распределения ванадия и никеля при адсорбционно-хроматографическом и экстракционном фракционировании смол на примере ТН различных месторождений.

### Экспериментальная часть

Исследование проведено на восьми образцах ТН из каменноугольных и пермских отложений Волго-Уральского нефтегазоносного бассейна. Залежи

ТН в каменноугольных отложениях (глубина 500–1200 м) разрабатываются традиционными скважинными методами. Залежи ТН в пермских отложениях (глубина 80–300 м) разрабатываются с использованием паротеплового воздействия на пласт.

Все образцы нефти обезвоживали на центрифуге при 2000 об/мин. Выделение смол из нефтей проводили по общепринятой методике, где на первом этапе 40-кратным избытком *n*-гексана осаждали асфальтены с последующим доотмывом от соэкстрагированных масел и смол в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания вытекающего растворителя. Далее асфальтены из аппарата Сокслета вымывали толуолом и после отгонки растворителя сушили до постоянной массы под вакуумом при 80°C [18]. Деасфальтенизат (мальтены) разделяли на масла и смолы с использованием колоночной хроматографии на силикагеле АСКГ. В качестве элюента масел (углеводородов) использовался *n*-гексан, а смолы затем элюировали смесью толуол–изопропиловый спирт (50:50 по объему). Полученные смолы разделяли колоночной хроматографией на силикагеле АСКГ последовательным элюированием толуолом и смесью толуол–изопропанол (50:50 по объему). В результате были получены толуольные (R1) и спирто-толуольные (R2) фракции смол. Фракции смол далее разделялись путем экстракции с использованием 10-ти кратного избытка ДМФА при температуре кипения растворителя в течение 1 ч. В результате из каждой фракции смол получены экстракт и остаток (рис. 1), очищенные от следов ДМФА смесью хлороформ:вода (50:50 по объему).

Все полученные образцы смол и их фракций после отгонки растворителя высушивали в вакууме при 80°C до постоянной массы.

Содержание ванадия и никеля определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре с электротермической атомизацией «МГА-1000». Дозирование жидкой пробы в графитовую кювету спектрометра производили при помощи микродозаторов переменного объема. Содержание металлов рассчитывали по калибровочным кривым, полученным с использованием в качестве эталонов стандартов (Oil based standard solution, Sperspure®) на углеводородной матрице производства Alfa Aesar, Sperspure Vanadium (5000 микрог/г) и Nickel (5000 микрог/г).

Содержание серы в нефтях определяли на высокотемпературном элементном анализаторе EA3028-NT-OM (Eurovector).

ИК-спектры смол регистрировали на ИК-Фурье спектрометре JFS-183V фирмы «Bruker» в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Полученные ИК-Фурье спектры

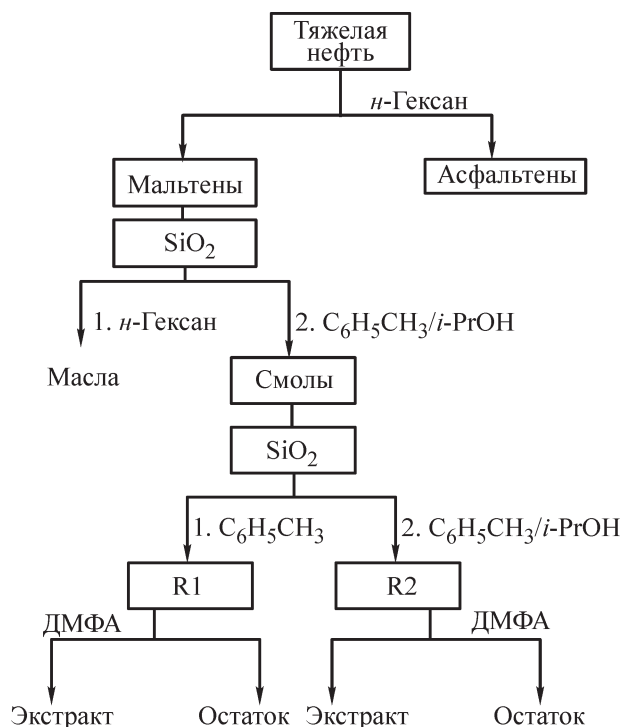


Рис. 1. Схема фракционирования смол тяжелых нефтей.

обрабатывали с помощью специальной программы OPUS. При этом все спектры одинаково нормировали и приводили к базовой линии. Интенсивности полос поглощения (п.п.) рассчитывали от базовой линии. По полученным величинам интенсивности п.п. рассчитывали спектральные коэффициенты (СК), характеризующие структурно-групповой состав нефтяных объектов. СК (CH<sub>3</sub> + CH<sub>2</sub>), который характеризует долю алифатических структур по отношению к ароматическим, рассчитывали как суммарную интенсивность полос поглощения метильных (п.п. при 1375 см<sup>-1</sup>) и метиленовых групп (п.п. при 720 см<sup>-1</sup>) по отношению к ароматическим C=C-связям (п.п. при 1600 см<sup>-1</sup>). СК (C=O), который характеризует долю карбонильных и карбоксильных групп, рассчитывали как соотношение интенсивности п.п. 1700 см<sup>-1</sup> к интенсивности п.п. при 1600 см<sup>-1</sup>. СК (S=O), который характеризует долю сульфогрупп, рассчитывали как соотношение интенсивности п.п. 1030 см<sup>-1</sup> к интенсивности п.п. при 1600 см<sup>-1</sup> [19, 20].

### Результаты и их обсуждение

При сравнении ТН различных продуктивных комплексов можно отметить, что наблюдается различие по содержанию легких фракций (Н.К.–200°C), где для ТН пермских отложений значения в несколько раз меньше (табл. 1). Кроме того, для

Таблица 1. Характеристика тяжелых нефтей

Месторождение	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание, мас. %						
		фракция, Н.К.–200°С	масла	смолы	асфальтены	V	Ni	S
Каменноугольные отложения								
Аделяковское	0.9355	8.6	61.1	21.9	8.4	0.075	0.0070	4.05
Калмаюрское	0.9531	6.1	36.7	37.2	20.0	0.165	0.0145	4.23
Майоровское	0.9319	6.2	55.5	28.9	9.4	0.051	0.0037	3.96
Юганское	0.9216	7.7	53.8	33.2	5.3	0.041	0.0042	3.99
Пермские отложения								
Ашальчинское	0.9725	2.5	55.4	36.6	5.5	0.023	0.0025	4.67
Горское	0.9920	1.3	42.8	34.7	21.2	0.047	0.0046	5.30
Екатериновское	0.9715	3.1	48.8	35.0	13.1	0.040	0.0055	4.44
Северо-Ашальчинское	0.9787	2.1	51.5	37.0	9.4	0.028	0.0067	4.80

ТН пермских отложений характерно более высокое содержание серы и плотность по сравнению с ТН каменноугольных отложений. По содержанию ванадия и никеля ТН каменноугольных отложений отличаются в целом более высокими значениями.

При адсорбционно-хроматографическом разделении смол ТН на силикагеле во всех случаях доля толуольной фракции R1 значительно больше (табл. 2) [21]. Более высокое содержание ванадия и никеля наблюдается во фракции R1.

После экстракции с помощью ДМФА из каждой фракции смол выявлено, что выход экстракта из спирто-толуольной фракции R2 смол для всех ТН больше, по сравнению с экстрактами из фракции

смол R1 (рис. 2). Также необходимо отметить, что во всех случаях выход остатка после ДМФА экстракции превышает выход экстракта.

Сравнение величин спектральных коэффициентов, рассчитанных на основе ИК-Фурье спектров, позволило выявить различия в структурно-групповом составе полученных экстрактов и остатков (табл. 3 и 4).

В результате показано, что СК ( $\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ ), который характеризует долю алифатических структур, в ДМФА-экстрактах во всех случаях имеет меньшую величину. СК ( $\text{C}=\text{O}$ ) в ДМФА-экстрактах из толуольных смол R1 ниже, чем в остатках. В случае ДМФА-экстрактов из спирто-толуольных смол R2

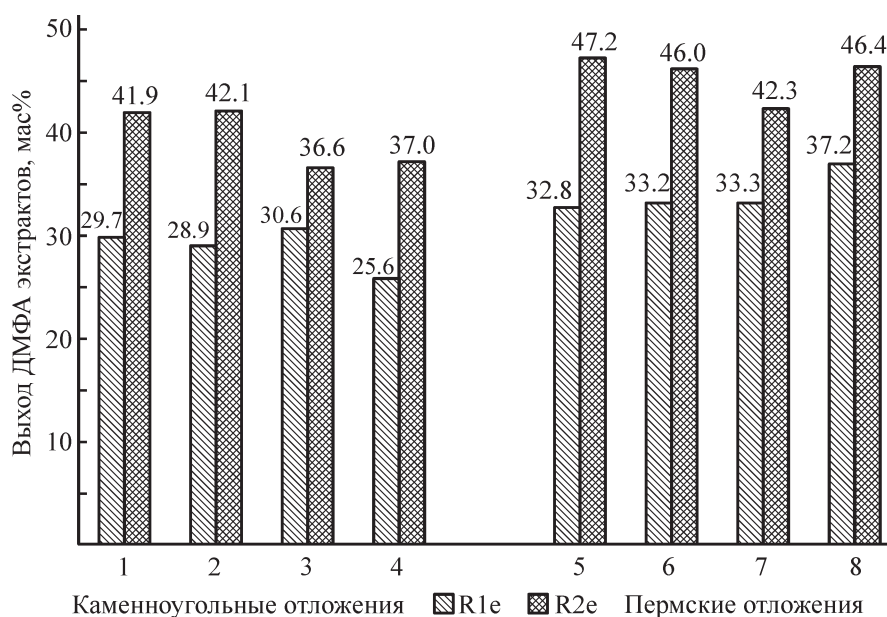


Рис. 2. Выход ДМФА-экстрактов из фракций смол R1 и R2 для исследуемых ТН (номера образцов в соответствии с табл. 2).

**Таблица 2.** Выход фракций смол и содержание в них ванадия и никеля

№	Месторождение	Содержание фракций смол, мас.%		Содержание, мас. %			
				R1		R2	
		R1	R2	V	Ni	V	Ni
Каменноугольные отложения							
1	Аделяковское	62.7	37.3	0.160	0.012	0.058	0.006
2	Калмаюрское	59.8	40.2	0.150	0.019	0.056	0.006
3	Майоровское	66.0	34.0	0.120	0.009	0.088	0.007
4	Юганское	59.6	40.4	0.140	0.012	0.087	0.008
Пермские отложения							
5	Ашальчинское	54.8	45.2	0.054	0.006	0.031	0.004
6	Горское	61.7	38.3	0.055	0.004	0.025	0.003
7	Екатериновское	52.0	48.0	0.038	0.005	0.023	0.003
8	Северо-Ашальчинское	59.8	40.2	0.029	0.005	0.021	0.004

**Таблица 3.** Спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав ДМФА экстрактов и остатков из R1 фракций смол

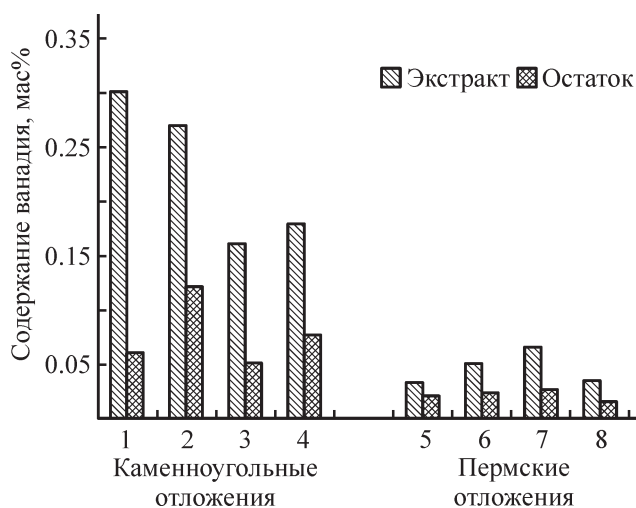
Месторождение	Спектральные коэффициенты					
	CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub>		C=O		S=O	
	экстракт	остаток	экстракт	остаток	экстракт	остаток
Каменноугольные отложения						
Аделяковское	2.26	5.03	0.66	0.84	0.69	0.63
Калмаюрское	4.31	4.42	0.55	1.08	1.59	1.36
Майоровское	2.88	3.72	0.62	0.76	0.79	0.78
Юганское	2.67	3.35	0.64	0.83	0.86	0.64
Пермские отложения						
Ашальчинское	2.87	5.92	0.50	0.81	1.00	1.70
Горское	2.24	3.34	0.63	0.87	0.64	0.83
Екатериновское	2.46	3.30	0.57	0.84	0.89	0.95
Северо-Ашальчинское	1.81	3.33	1.15	1.30	0.48	0.66

**Таблица 4.** Спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав ДМФА экстрактов и остатков из R2 фракций смол

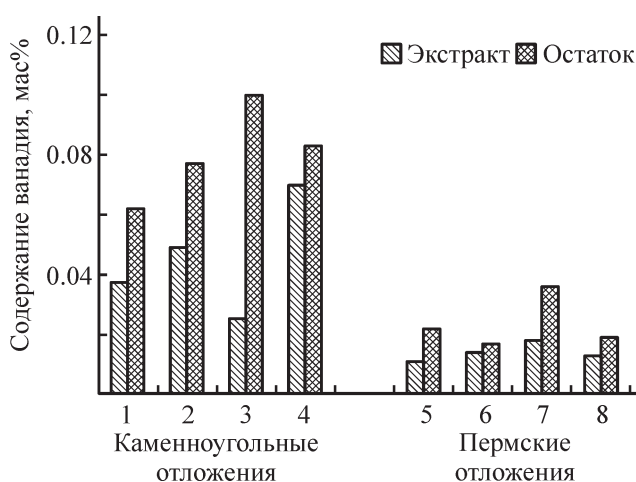
Месторождение	Спектральные коэффициенты, о.е					
	CH <sub>3</sub> + CH <sub>2</sub>		C=O		S=O	
	экстракт	остаток	экстракт	остаток	экстракт	остаток
Каменноугольные отложения						
Аделяковское	2.62	3.35	1.30	0.99	2.12	1.40
Калмаюрское	2.38	3.55	1.26	1.21	1.95	1.73
Майоровское	1.86	2.96	1.00	0.93	1.52	1.44
Юганское	2.67	3.52	1.19	1.10	2.06	1.18
Пермские отложения						
Ашальчинское	3.03	3.30	1.42	0.79	2.53	1.36
Горское	3.04	3.12	1.35	0.80	3.38	1.23
Екатериновское	3.44	3.50	1.43	0.73	3.44	1.34
Северо-Ашальчинское	2.71	4.22	1.35	1.28	2.32	1.77

наблюдается обратная картина, где значения СК (C=O) выше, по сравнению с остатками. СК (S=O), характеризующий долю сульфогрупп, в ДМФА-экстрактах из спирто-толуольных смол R2 выше, чем в остатках. При сравнении значений СК (S=O) в ДМФА-экстрактах и остатках из толуольных смол R1 нефтей различных продуктивных комплексов выявлено, что в случае каменноугольных отложений относительная доля сульфогрупп выше в экстрактах, а в случае пермских отложений наблюдается обратная картина.

В результате анализа распределения ванадия при ДМФА экстракции из фракций смол показано, что для толуольных смол (R1) содержание ванадия в экстрактах выше по сравнению с остатками для всех



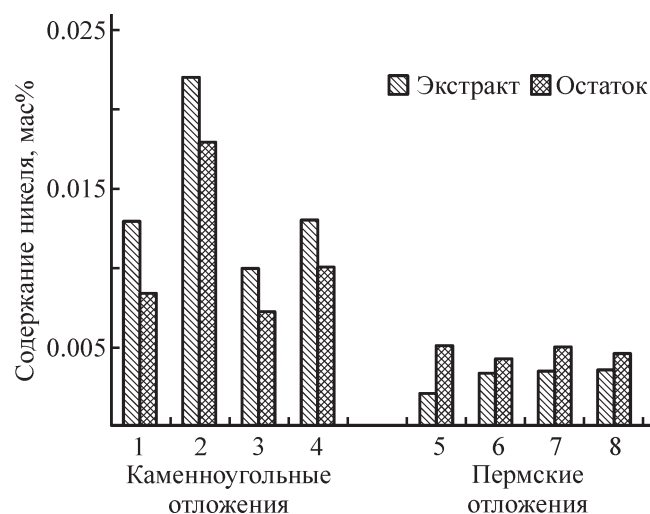
**Рис. 3.** Содержание ванадия в ДМФА экстрактах и остатках из R1 фракций смол (номера образцов в соответствии с табл. 2).



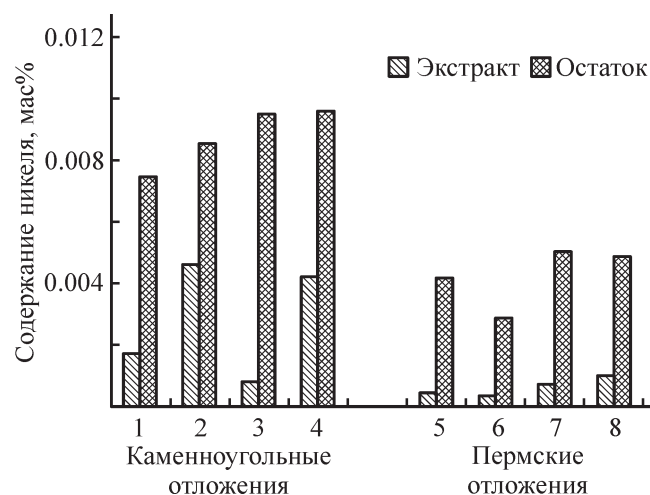
**Рис. 4.** Содержание ванадия в ДМФА-экстрактах и остатках из R2-фракций смол (номера образцов в соответствии с табл. 2).

исследованных ТН (рис. 3). Для спирто-толуольных смол наблюдается обратная закономерность, где более высокое содержание ванадия наблюдается в остатке (рис. 4).

В результате анализа распределения никеля при ДМФА-экстракции из фракций смол выявлен ряд особенностей. Так, в случае толуольных смол ТН каменноугольных отложений более высокое содержание никеля наблюдается в экстракте, а для ТН пермских отложений наблюдается обратная картина и никель концентрируется в остатке (рис. 5). В случае спирто-толуольных смол для всех объектов показано, что содержание никеля в остатке значительно больше по сравнению с экстрактом (рис. 6).



**Рис. 5.** Содержание никеля в ДМФА-экстрактах и остатках из R1-фракций смол (номера образцов в соответствии с табл. 2).



**Рис. 6.** Содержание никеля в ДМФА-экстрактах и остатках из R2-фракций смол (номера образцов в соответствии с табл. 2).

Полученные результаты показывают, что преобладающая доля соединений ванадия и никеля в составе смол при их адсорбционно-хроматографическом и экстракционном фракционировании распределяется в состав компонентов с пониженным содержанием карбонильных и карбоксильных групп, а также алифатических структур и сульфогрупп.

### Заключение

В результате проведенного исследования для тяжелых высокосернистых нефтей выявлены особенности распределения ванадия и никеля при фракционировании смол. Для исследованных ТН из пермских и каменноугольных отложений установлены общие закономерности:

— при адсорбционно-хроматографическом разделении смол последовательным элюированием толуолом и смесью этанол–толуол (50 : 50) на силикагеле ванадий и никель концентрируются в составе фракции толуольных смол;

— при экстракционном фракционировании толуольных смол с использованием ДМФА основная доля ванадия извлекается в экстракт, который характеризуется пониженным содержанием компонентов с карбонильной группой и алифатических структур по сравнению с остатком;

— при экстракционном фракционировании спирто-толуольных смол с использованием ДМФА ванадий и никель концентрируются в остатках, в которых отмечается повышенная доля компонентов с карбонильными и карбоксильными группами.

Для ТН из пермских отложений выявлены особенности распределения никеля при экстракционном фракционировании толуольных смол с использованием ДМФА и показано, что более высокое содержание данного металла наблюдается в остатке. При сравнении спектральных коэффициентов, характеризующих структурные особенности компонентов полученных фракций смол, показано, что остатки после ДМФА-экстракции из толуольных смол ТН пермских отложений характеризуются повышенным содержанием компонентов с функциональной группой S=O.

В целом, полученные результаты позволяют прогнозировать распределение ванадия и никеля в составе продуктов применительно к различным процессам демеаллирования тяжелых высокосернистых нефтей и осуществлять их обоснованный выбор в зависимости от состава сырья.

### Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение №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>

*Борисова Юлия Юрьевна*, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1677-3668>

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

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

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

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

### Список литературы

1. *Надиров Н. К.* Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях. Алма-Ата: Наука. 1984. 448 с.
2. *Andersen S. I., Speight J. G.* Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum // *Petroleum Science and Technology*. 2001. V. 19. N 1–2. P. 1–34. <https://doi.org/10.1081/LFT-100001223>.
3. *Speight J. G.* Petroleum asphaltenes — part 2: the effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes // *Oil & Gas Science and Technology — Rev. IFP*. 2004. V. 59. P. 479–488. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004033>.
4. *Yakubov M. R., Milordov D. V., Yakubova S. G., Abilova G. R., Sinyashin K. O., Tazeeva E. G., Borisova U. U., Mironov N. A., Morozov V. I.* Vanadium and paramagnetic vanadyl complexes content in asphaltenes of heavy oils of various productive sediments // *Petroleum science and technology*. 2017. V. 35. N 14. P. 1468–1472. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1344708>.
5. *Mullins O. C.* The modified Yen model // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. N 4. P. 2179–2207. <https://doi.org/10.1021/ef900975e>.

6. *Demirbas A., Taylan O.* Removing of resins from crude oils // *Petroleum Science and Technology*. 2016. V. 34. N 8. P. 771–777. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1163397>.
7. *Grin'ko A. A., Golovko A. K.* Fractionation of resins and asphaltenes and investigation of their composition and structure using heavy oil from the usa field as an example // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. N 3. P. 192–202. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030066>.
8. *Yakubov M. R., Sinyashin K. O., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Borisova Yu. Yu.* Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. N 10. P. 849–854. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050197>.
9. *Gao Y.-Y., Shen B.-X., Liu J.-C.* Distribution of nickel and vanadium in Venezuela crude oil // *Petroleum Science and Technology*. 2013. V. 31 (5). P. 509–515. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.576363>
10. *Speight J. G.* Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies. Gulf Professional Publishing. 2013. 176 p. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-00599-6>.
11. *Ancheyta J.* Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum. CRC Press, Taylor & Francis Group. XXIII. 2013. 524p.
12. *Dechaine G., Gray M.* Chemistry and association of vanadium compounds in heave oil and bitumen, and implications for their selective removal // *Energy & Fuels*. 2010. V. 24. P. 2795–2808. <https://doi.org/10.1021/ef100173j>.
13. *Castaneda L. C., Munoz J. A. D., Ancheyta J.* Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils // *Catal. Today*. 2014. V. 220–222. P. 248–273. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.05.016>.
14. *Liu H., Wang Z., Guo A., Chen K.* The distribution of Ni and V in resin and asphaltene subfractions and its variation during thermal processes // *Petroleum Science and Technology*. 2015. V. 33. N 2. P. 203–210. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.895381>.
15. *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 // *Petroleum science and technology*. 2016. V. 34. N 2. P. 177–183. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627>
16. *Yakubova S. G., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Mironov N. A., Yakubov M. R., Borisova Yu. Yu.* Distribution of Vanadium and Nickel in the Case of Two-Step Solvent Fractionation of Asphaltenes of Heavy Oils // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. N 1. P. 30–36. <https://doi.org/10.1134/s0965544119130140>
17. *Богомолов А. И.* Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра, 1984. 431с.
18. *Юркевич И. А., Разумова Е. П.* Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов (в аспекте проблемы нефтеобразования). М.: Наука. 1981. 160 с.
19. *Yakubov M. R., Gryaznov P. I., Yakubova S. G., Sinyashin K. O., Milordov D. V., Mironov N. A.* Composition and sorption properties of asphaltene sulfonates // *Petroleum Science and Technology*. 2017. V. 35. N 22. P. 2152–2157. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1387564>
20. *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*. 2018. V. 53. N 6. P. 862–868. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0873-3>