

УДК 665.6.033.28 : 669.292 : 669.24

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАСТВОРИМОСТИ ФРАКЦИЙ АСФАЛЬТЕНОВ С ДОБАВКАМИ НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ

© 2022 г. Д. В. Милордов*, Г. Р. Абилова, Н. А. Миронов, Э. Г. Тазеева,
С. Г. Якубова, М. Р. Якубов

*Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова. ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Казань, Татарстан, 420088, Россия*

** E-mail: milordoff@ya.ru*

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.

После доработки 25.11.2021 г.

Принята к публикации 29.12.2021 г.

Методом последовательного осаждения проведено фракционирование асфальтенов тяжелой нефти с повышенным содержанием ванадия. Изучены особенности различия состава полученных фракций асфальтенов при помощи ИК-Фурье спектроскопии, элементного анализа и оптической спектроскопии. Для выделения и очистки ванадилпорфиринов (ВП) из асфальтенов использовали экстракцию N,N-диметилформамидом (ДМФА) с последующей двухстадийной колоночной хроматографией на силикагеле и сульфокатионите. Влияние ванадилпорфиринов на растворимость фракций асфальтенов оценивались на основе изменения оптической плотности в системе растворитель/осадитель в кинетическом режиме. Установлено, что добавка нефтяных ВП к раствору фракций асфальтенов в толуоле в большинстве случаев приводит к снижению их растворимости. Максимальное влияние ВП на растворимость фракций асфальтенов наблюдается для образцов с высоким содержанием полярных гетероатомных групп и низким параметром ароматичности.

Ключевые слова: тяжелая нефть; асфальтены; ванадий; ванадилпорфирины; масс-спектрометрия MALDI

DOI: 10.53392/27823857-2022-2-1-126, EDN: PGNKLQ

Тяжелые нефти характеризуются высокой плотностью и вязкостью за счет более высокого, по сравнению с традиционными нефтями, содержанием асфальтенов и смол. Асфальтены относятся к наиболее высокомолекулярным нефтяным компонентам с различным сочетанием полициклических нафтено-ароматических, алициклических и гетероциклических структур. Склонность асфальтенов к самоагрегации в нефтяных дисперсных системах — причина различных проблем и осложнений при добыче, транспортировке и переработке тяжелого нефтяного сырья [3–6]. Например, стабильность асфальтенов в жидком продукте после термкрекинга тяжелой нефти является потенциальной проблемой для последующих процессов нефтепереработки, поскольку термически крекированные асфальтены могут стать нестабильными при смешивании с другим сырьем на нефтеперерабатывающих заводах [7, 8].

Для изучения агрегативной устойчивости асфальтенов используются такие методы как элек-

тронный парамагнитный резонанс [9, 10], электронная спектроскопия [11, 12], малоугловое рассеяние нейтронов или рентгеновского излучения [13, 14], гель-проникающая хроматография [15], а так же анализ профиля растворимости [16]. Эти исследования могут способствовать лучшему пониманию механизма межмолекулярных взаимодействий между асфальтенами и другими нефтяными компонентами, что позволит разработать эффективные методы ингибирования осаждения асфальтенов. Было показано, что способность асфальтенов к самоагрегированию обуславливается различными межмолекулярными взаимодействиями, причем вклад каждого зависит от состава асфальтенов [17, 18]. Так в асфальтенах с низким содержанием гетероатомов и высокой степенью ароматичности и конденсированности превалирует π - π стекинговое взаимодействие, а для асфальтенов, содержащих высокое количество гетероатомов более характерны различные виды полярного взаимодействия [19, 20]. В первом случае

растворимость асфальтенов будет определяться их ароматичностью, которая зависит от соотношения Н/С [6]. Во втором случае будет иметь значение содержание гетероатомных компонентов — соединений серы, азота, кислорода и металлов.

Среди гетероатомных соединений нефти в настоящее время наиболее изучены металлопорфириновые комплексы ванадия и никеля [21]. Интерес к ним обусловлен, что присутствие комплексов ванадия и никеля приводит к различным проблемам при переработке тяжелого нефтяного сырья. Ванадий и никель являются каталитическими ядами [22], а образуемый при сжигании оксид ванадия(V) вызывает коррозию оборудования [23]. Значительная часть нефтяных металлопорфиринов представлена гомологическими рядами их шести основных типов — этио (ETIO); ДФЭП (DPEP); ди-ДФЭП (di-DPEP); родо-этио (Rhodo-ETIO); родо-ДФЭП (Rhodo-DPEP); родо-ди-ДФЭП (Rhodo-di-DPEP) [24] (рис. 1). Благодаря методам масс-спектрометрии ультравысокого разрешения, а в частности масс-спектрометрии ионного циклотронного резонанса, были идентифицированы ВП, содержащие в своем составе функциональные группы с атомами S, N, O [25]. Также, в последнее время исследователи

уделяют особое внимание металлопорфиринам в плане их влияния на растворимость и агрегацию асфальтенов. Ядро металлопорфиринов состоит из ароматической системы, которая способна проявлять нековалентное π - π -стекинговое взаимодействие с полиароматической системой асфальтенов, а наличие гетероатомов в составе металлопорфиринов может привести к ассоциации с полярными группами асфальтенов посредством вандерваальсовых взаимодействий. Таким образом, нефтяные металлопорфирины могут играть важную роль в механизме агрегирования асфальтенов [6]. Установление их роли до настоящего времени было осложнено трудностями, связанными с получением концентратов нефтяных ВП, свободных от асфальтено-смолистых компонентов, которые сами могут оказывать влияние на стабилизацию/дестабилизацию нефтяной системы. Методики выделения и очистки нефтяных металлопорфиринов, разработанные в наших предыдущих работах [26–28], позволяет получать их препаративные количества, что открывает возможности исследования их различных свойств. К настоящему времени в различных работах получены противоречивые данные о влиянии ванадилпорфиринов на растворимость асфальтенов. В литературе имеются

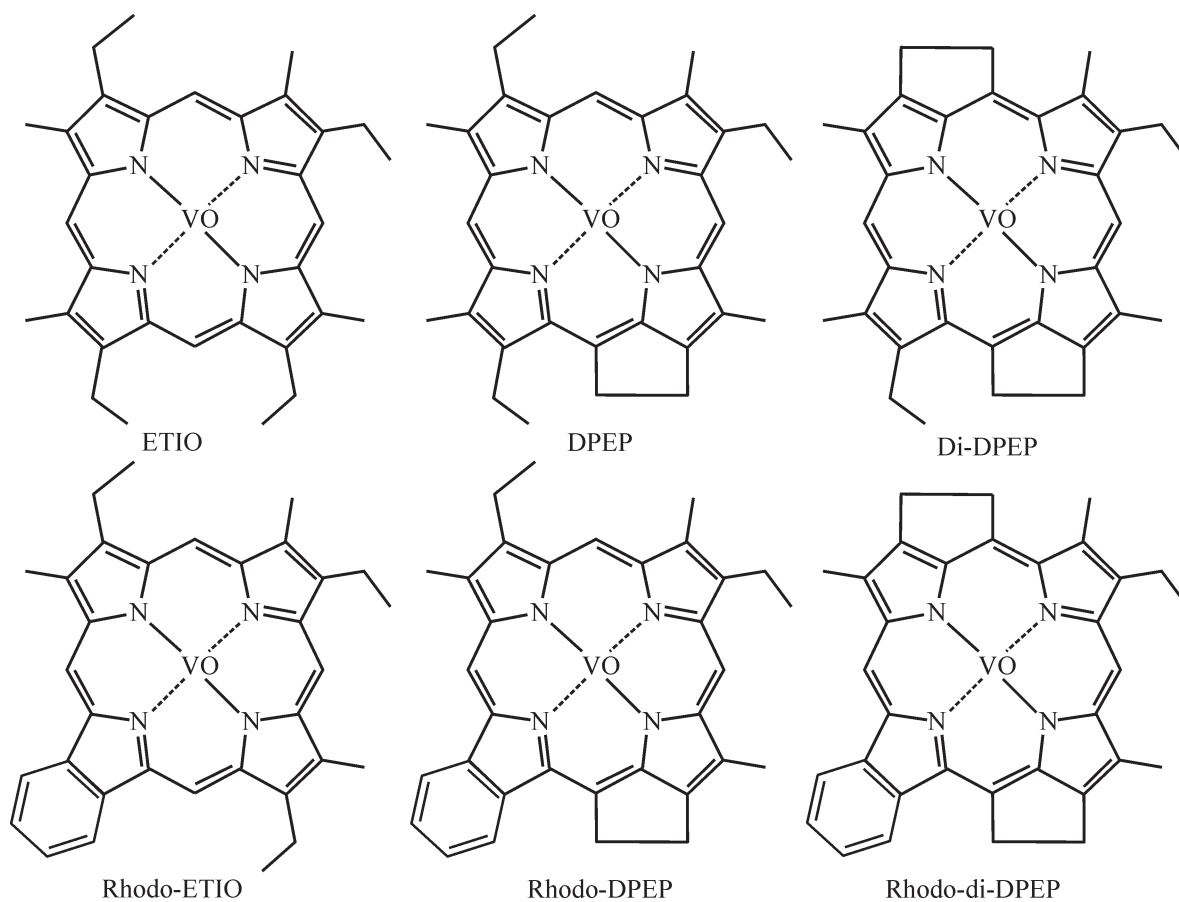


Рис. 1. Структура наиболее распространенных типов нефтяных ванадилпорфиринов.

данные, как и о стабилизации, так и о дестабилизации раствора асфальтенов при добавлении к нему нефтяных ВП. Было установлено, что при увеличении концентрации ВП в составе смол привело к снижению минимальной концентрации смол для полного ингибирования выпадения асфальтенов [29]. В работе [30] нами было установлено, что добавка к раствору асфальтенов синтетического ВП, а также очищенных нефтяных ВП, выделенных из асфальтенов нефти, привела к более быстрой флокуляции и ускорению выпадения асфальтенов в системе растворитель/осадитель. А авторы работы [31] на примере синтетических функционализированных ВП, а также очищенных нефтяных ВП, показали, что ВП могут, как вызывать флокуляцию асфальтенов, так и увеличивать их растворимость. Выявленные различия в влиянии нефтяных ВП могут быть связаны как с отличием состава используемых ВП, так и с различием в составе исследуемых асфальтенов.

В работе проведен сравнительный анализ растворимости асфальтенов различного состава. В некоторых работах, для изучения влияния различных характеристик асфальтенов на их растворимость исследователи используют асфальтены различного состава, полученные из разных нефтяных объектов [18]. Однако многокомпонентность асфальтенов осложняет анализ вклада того или иного параметра на растворимость, поскольку в составе различных нефтей могут находиться соединения различного состава. Поэтому было применено фракционирование асфальтенов путем последовательного осаждения смесью растворитель/осадитель в различных соотношениях. Последовательное осаждение позволяет получить фракции асфальтенов, обладающие различной растворимостью и составом, что позволяет лучше соотнести эти две характеристики между собой. В качестве объекта исследования использованы асфальтены, выделенные из тяжелой нефти с повышенным содержанием ванадия. Для сравнительного анализа растворимости асфальтенов использована методика, основанная на изменении светопоглощения раствора асфальтенов со временем в системе растворитель/осадитель [30]. Также, результаты, полученные при изучении состава фракций асфальтенов и изучении влияния ВП на растворимость полученных фракций позволят оценить характер природы взаимодействий между нефтяными ВП и асфальтенами.

Экспериментальная часть

Все растворители и реагенты имели квалификацию не ниже ХЧ. В качестве неподвижной фазы применялся силикагель марки АСКГ (ГОСТ 3956–

76), который перед использованием осушали в течение 5 ч при 150°C. В качестве исходного объекта для выделения асфальтенов и ВП использовали нефть из скв. №100 Юганского месторождения (Самарская область, Россия), отличающуюся высоким содержанием ванадия — 0.05 мас. %, серы — 4.49 мас. %, асфальтенов — 14.2 мас. % и смол — 31.3 мас. %, Содержание ванадия в асфальтенах составляет 0.462 мас. %, а содержание ВП — 711 мг/100 г.

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

Фракционирование асфальтенов. Для фракционирования асфальтенов предварительно готовили их 10%-ный раствор в толуоле. К полученному раствору добавляли осадитель, в качестве которого использовали *n*-гексан и *N,N*-диметилформамид (ДМФА). Осадитель добавляли в таком количестве, чтобы в полученной смеси его доля составляла 20%. После тщательного перемешивания полученную смесь оставляли для осаждения нерастворимой фракции асфальтенов на 24 ч в темном месте. Осадок нерастворимой фракции асфальтенов (Г20, Д20) отделяли центрифугированием, а остаток после осаждения асфальтенов объединяли и разбавляли новой порцией осадителя для получения 40%-ной смеси (Г40, Д40). Далее операцию повторяли при доле осадителя 60% (Г60, Д60) и 80% (Г80, Д80). Фракции асфальтенов Г_{ост} и Д_{ост} были получены после осушки под вакуумом остатка, образованного в результате отделения осадка фракций асфальтенов при 80% доле осадителя.

Получение очищенных нефтяных ванадилпорфиринов из асфальтенов. ДМФА-экстракт асфальтенов получали в соответствии с разработанным нами ранее методом осадительной экстракции [28]. Метод заключался 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 остатка.

Фильтрат, содержащий ВП и растворимые в ДМФА компоненты асфальтенов, концентрировали на роторном испарителе, затем растворяли в хлороформе и промывали водой для удаления остатков ДМФА. Полученный ДМФА-экстракт после отгонки хлороформа доводили до постоянной массы в сушильном шкафу при 60°C.

Первичный концентрат ВП из ДМФА-экстракта асфальтенов получали методом колоночной хроматографии [17]. Навеску экстракта ДМФА растворяли в минимальном количестве бензола и помещали в колонку (60 × 1 см), заполненную силикагелем, и элюировали растворителями с повышающейся полярностью. Сначала элюирование проводили бензолом со скоростью 6–9 капель/с до значительной потери окраса выходящего раствора для удаления фракций, не содержащих никель- и ванадилпорфирины (желтый и желто-зеленый цвет) и содержащих никельпорфирины (оранжевый цвет). Далее проводили элюирование по 100 мл смесью бензол : трихлорметан в различных соотношениях — 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, после чего элюирование вели чистым трихлорметаном. Фракции, содержащие ВП, объединяли и отгоняли растворитель под вакуумом. Полученный первичный экстракт ВП для удаления соэкстрагированных гетероатомных соединений подвергали финальной очистке на колонке (60 × 1 см), заполненной сульфокатионитом (силикагель, модифицированный серной кислотой), используя трихлорметан в качестве элюента [26].

Инструментальные методы анализа. Спектры электронного поглощения в УФ и видимом (УФ-вид.) диапазонах снимали на Спектрофотометр ПЭ-5400УФ (Экрос, Россия) в диапазоне от 400 до 650 нм в кварцевых кюветах вместимостью 5 мл с толщиной слоя раствора 1 см. Для учета поглощения компонентов непорфириновой структуры проводили базовую линию, аппроксимирующую фоновую кривую. Интенсивность полосы поглощения при 575 нм рассчитывали, как разность между максимумом поглощения и фоновой кривой. Содержание ВП (СВП) в асфальтенах определяли спектрофотометрически по формуле [24]:

$$C_{ВП} (\text{мг}/100\text{г}) = 0.187hV/(ml),$$

где 0.187 — коэффициент пересчета, характеризующий поглощение среды; h — высота максимума α -полосы поглощения при 575 ± 5 нм; m — навеска асфальтенов, г; V — объем раствора, мл; l — толщина кюветы, см. СВП в асфальтенах А0 нефти составило 711 мг/100г.

Масс-спектры МАЛДИ были получены на масс-спектрометре Ultraflex III TOF/TOF (Bruker

Daltonik GmbH, Германия), оснащенном лазером Nd:YAG ($\lambda = 355$ нм, частота 100 Гц), в линейном режиме с регистрацией положительно заряженных ионов. Масс-спектр был получен с ускоряющим напряжением 25 кВ и временем задержки экстракции ионов 30 нс. Использовали металлическую мишень МТР AnchorChip™, на которую последовательно наносили и упаривали 0.5 мкл 1%-ного раствора матрицы (1,8,9-тригидроксиантрацена) в ацетонитриле и 0.5 мкл 0.1%-ного раствора образца в хлороформе. Итоговый усредненный масс-спектр был сформирован за счет многократного облучения лазером образца вдоль диаметра его пятна на мишени с отбрасыванием визуально плохих спектров с низким разрешением. Данные были получены с помощью программы FlexControl (Bruker Daltonik GmbH, Германия) и обработаны с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Германия).

Содержание ванадия в исследуемых нефтях и выделенных из них асфальтенах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре с электротермической атомизацией «МГА-1000» (Люмекс, Россия). Дозирование жидкой пробы в графитовую кювету спектрометра производили с помощью микродозаторов переменного объема. Содержание ванадия рассчитывали по калибровочной кривой, полученной с использованием в качестве эталона стандарта (Oil based standard solution, Spespure®) на углеводородной матрице производства Alfa Aesar, Spespure Vanadium (5000 мкг/г). Точность калибровки определяли непосредственно перед каждой серией анализов по стандартному образцу с заранее известной концентрацией определяемого элемента. Отклонение от истинного значения не превышало 5%. При определении содержания ванадия было проведено по три параллельных измерения. Погрешность измерения содержания ванадия не превышает 3%. Содержание С, Н, N, S определяли на высокотемпературном элементном анализаторе Euro EA3028-НТ-ОМ (EuroVector, Италия).

ИК-спектры всех образцов регистрировали на приборе Spectrum One FTIR Spectrometer (Perkin Elmer, США) в диапазоне 4000–400 см⁻¹. Образцы наносили в виде раствора в толуоле на диск из КВr и высушивали до образования тонкой пленки. Базовую линию проводили при помощи программы OPUS. На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-Фурье спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав изучаемых объектов — ароматичность (Ar), конденсированность (Кнд), относительное содержание СООН и S=O-групп [32, 33].

Изучение растворимости асфальтенов в системе растворитель/осадитель. Для экспериментов были приготовлены растворы фракций асфальтенов в толуоле с концентрацией 1.7 г/л. Полученный раствор фракции асфальтенов в объеме 1.7 мл наливали в кварцевую кювету вместимостью 5 мл (толщина 1 см), затем добавляли 20 мкл толуольного раствора ВП 0.115 мас. % и полученную смесь тщательно перемешивали. Далее в кювету добавляли осадитель (*n*-гексан) объемом 3.3 мл (соотношение осадитель/растворитель 1.9) [30]. Полученную смесь перемешивали и производили регистрацию светопоглощения при длине волны 610 нм в течение 2 ч. Изменение между значениями светопоглощения раствора в процессе эксперимента позволяет оценить динамику осаждения асфальтенов из раствора. Холостой опыт осуществляли в аналогичных условиях без добавления раствора ВП. Изменение светопоглощения рассчитывали по формуле:

$$\text{Изменение светопоглощения (\%)} = (A_{\text{хол}} - A_{\text{кон}}) / A_{\text{хол}}$$

где $A_{\text{хол}}$ – значение светопоглощения раствора асфальтенов в конце холостого опыта, $A_{\text{кон}}$ — значение светопоглощения в конце эксперимента с добавкой ВП.

Результаты и их обсуждение

Фракционирование асфальтенов и изучение состава полученных фракций

В результате фракционирования асфальтенов путем переосаждения из толуольного раствора добавлением осадителем (*n*-гексан, ДМФА) с посте-

пенным (20%, 40%, 60%, 80%) увеличением его доли получены фракции асфальтенов с различной растворимостью. Использование растворителей с различной полярностью (*n*-гексан и ДМФА) также влияет на распределение ВП по фракциям асфальтенов. В случае *n*-гексана, который является осадителем как для асфальтенов, так и для ВП, количество последних в полученных фракциях асфальтенов будет отличаться по сравнению с ДМФА, который является растворителем по отношению к металлопорфиринам. При фракционировании асфальтенов в системе толуол/ДМФА были получены четыре фракции, а в случае системы толуол/*n*-гексан — три фракции. Таким образом, для изученных асфальтенов минимальный объем осадителя для начала выпадения асфальтенов (минимальный объем «онсет») составляет 60% *n*-гексана и 40% ДМФА. В табл. 1 представлены выходы полученных фракций асфальтенов.

Более 50% от массы асфальтенов осаждается с минимальным используемым объемом осадителя, а выходы последующих фракций заметно меньше (5.5–28.3%). В случае *n*-гексана зафиксировано последовательное уменьшение выхода фракций асфальтенов с увеличением доли осадителя, а в случае ДМФА выход остатка больше выходов промежуточных фракций. Асфальтены исследованной нефти характеризуются повышенным содержанием ванадия 0.462% (табл. 1). При фракционировании асфальтенов *n*-гексаном зафиксировано уменьшение содержания ванадия во фракциях асфальтенов с увеличением доли осадителя. При фракционировании асфальтенов ДМФА также наблюдается снижение концентрации ванадия во фракциях асфальтенов с

Таблица 1. Состав и выход асфальтенов и их фракций, полученных последовательным переосаждением *n*-гексаном и ДМФА

	Выход, мас. %	Содержание элементов, мас. %					Доля V, %	Н/С
		V	C	H	N	S		
А0	15.6	0.462	77.3	7.84	2.11	5.6	100	0.101
Г20	1.3	Не исследовались						
Г40	2.1	Не исследовались						
Г60	57.5	0.493	78.5	6.1	2.5	5.4	50.6	0.078
Г80	20.9	0.508	78.8	6.0	2.2	5.4	17.4	0.076
Гост	18.0	0.416	75.5	8.1	1.9	5.9	14.2	0.107
Д20	1.7	Не исследовались						
Д40	50.9	0.447	79.5	6.5	1.9	5.4	45.1	0.082
Д60	12.9	0.408	76.7	7.7	2.1	6.0	11.0	0.100
Д80	5.5	0.360	75.3	7.9	2.3	6.1	3.9	0.105
Дост	28.3	0.469	76.9	8.2	2.5	6.2	26.4	0.107

увеличением доли осадителя, а остаток характеризуется более высоким значением (0.469 мас. %) по сравнению с фракциями Д60 и Д80 (0.408 мас. % и 0.360 мас. % соответственно).

Асфальтены и их фракции были проанализированы методом ИК-Фурье-спектроскопии с целью выявления особенностей распределения основных структурных групп и установления взаимосвязи состава полученных фракций асфальтенов с их растворимостью (табл. 2)

Ароматичность (Ар) отражает долю С=C-связей в ароматических группах по отношению к С—Н-связям в алифатических фрагментах ($D_{1600}/D_{720+1380}$). Конденсированность (Кнд) отражает долю связей С=C в ароматических группах по отношению к связям С—Н в ароматических фрагментах ($D_{1600}/D_{740+860}$). Отношение D_{1700}/D_{1600} отражает содержание карбонильных групп R—C=O (в присутствии ОН-группы) по отношению к связям С=C в ароматических фрагментах; D_{1030}/D_{1600} отражает долю S=O-связей в сульфоксидных, сульфонатных и сульфоновых фрагментах по отношению к С=C-связям в ароматических фрагментах. Наиболее растворимые фракции асфальтенов отличаются низкими значениями конденсированности и ароматичности, поскольку повышенное содержание высококонденсированных ароматических молекул приводит к снижению растворимости и устойчивости асфальтенов за счет образования агрегатов посредством π - π -стекинг-взаимодействия [17]. Также известно, что увеличение числа алкильных заместителей в ароматической системе приводит к увеличению растворимости асфальтенов за счет образования стерических препятствий для стекинг-взаимодействий [34]. В случае использования

n-гексана в качестве осадителя не зафиксировано четкой связи между долей осадителя и содержанием COOH и S=O-групп в полученных фракциях асфальтенов. Напротив, в случае ДМФА наблюдается рост доли COOH и S=O-групп в структуре фракций асфальтенов с увеличением доли осадителя в системе.

Увеличение доли полярных гетероатомных групп (COOH и S=O) в структуре фракций асфальтенов сопровождается ростом содержания ванадия в них. Доля ароматических групп и их конденсированность в структуре фракций асфальтенов снижаются с увеличением содержания ванадия, что позволяет сделать предположение о менее значимом влиянии π - π -стекинг-взаимодействий на растворимость исследованных асфальтенов по сравнению с различными типами полярных межмолекулярных взаимодействий с участием металлокомплексов ванадила.

Влияние нефтяных ванадилпорфиринов на растворимость фракций асфальтенов. Возможность получения из асфальтенов очищенных ВП позволяет оценить их влияние на растворимость асфальтенов. Концентрация раствора ВП в толуоле подбиралась таким образом, что добавление 20 мкл раствора ВП к раствору асфальтенов увеличивает содержание ВП в них в 2 раза.

Состав очищенных ВП изучен методом МАЛДИ масс-спектрометрии (рис. 2). Известно, что нефтяные ВП представлены шестью основными типами, каждый из которых представлен непрерывным гомологическим рядом [24]. Основными различиями данных типов является количество и положение различных алкильных, ароматических и нафтеновых заместителей. На рис. 3 представлены идентифицированные типы ВП, а также их соотношение, рассчитанное на основе интенсивности их сигналов. На спектре идентифицированы сигналы ВП, содержащих в своем составе от 27 до 42 атомов углерода. Наиболее распространенным типом ВП в изученных асфальтенах является гомолог этио-типа C_{30} (m/z 515) (рис. 3). Этио-тип преобладает среди гомологов ВП с количеством атомов углерода 29–31 и 34. Практически во всех остальных случаях преобладающими являются гомологи ДФЭП. Только среди ВП C_{42} преобладающим является ди-ДФЭП. Наиболее распространенным ДФЭП ВП является гомолог C_{32} . На долю ДФЭП и этио-приходится 68% от всего количества ВП, в то время как суммарная доля оставшихся типов ВП (ди-ДФЭП, родо-этио, родо-ДФЭП и родо-ди-ДФЭП) составляет 32%. Соотношение Σ ДФЭП/ Σ этио используется в геохимии для определения геохимической степени зрелости нефти [35]. Полученное соотношение 1.2 указывает, что

Таблица 2. Относительное содержание структурных групп во фракциях асфальтенов по данным ИК-Фурье спектроскопии.

	Содержание структурных групп, относительные единицы			
	Ар	Кнд	COOH	S=O
А0	0.33	0.89	0.52	0.57
Г60	0.41	0.64	1.07	0.89
Г80	0.45	0.76	0.78	0.81
Гост	0.39	0.64	0.80	0.88
Д40	0.43	0.77	0.60	0.84
Д60	0.44	0.71	0.79	0.70
Д80	0.40	0.64	1.00	0.92
Дост	0.40	0.63	1.03	0.92

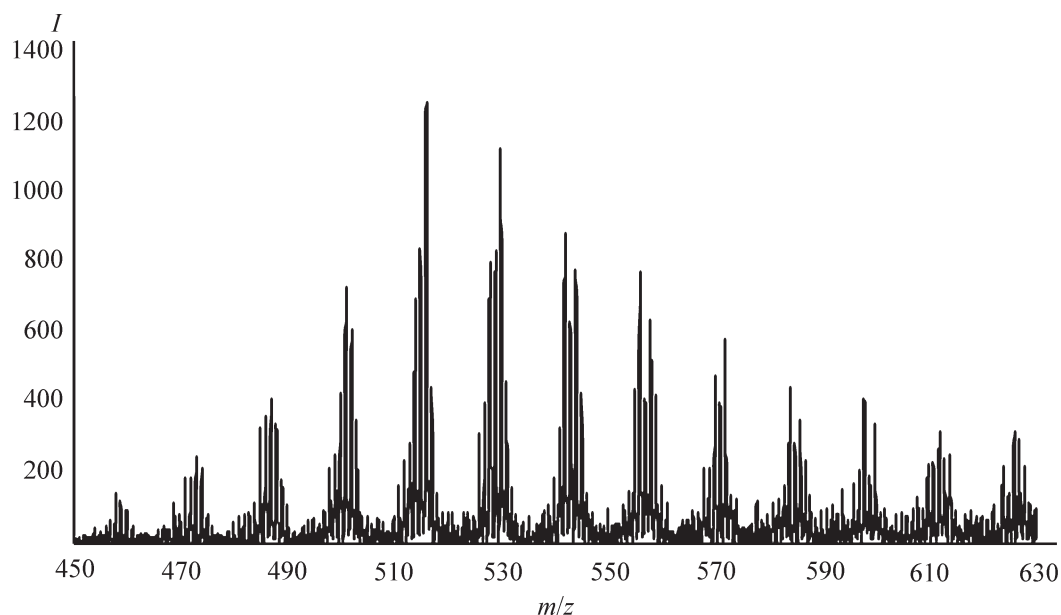


Рис. 2. МАЛДИ масс-спектр концентрата очищенных ванадилпорфиринов, выделенных из асфальтенов.

нефть находится на стадии созревания. Средняя молекулярная масса всех ВП составляет 565.3 г/моль.

Изучение влияния добавок очищенных ВП асфальтенов на растворимость асфальтенов в системе осадитель/растворитель проводили в кинетическом режиме методом оптической спектрометрии. Величина светопоглощения в данном случае зависит от поглощения растворенных асфальтенов, а также рассеяния света частицами или агрегатами асфальтенов. Флокуляцию асфальтенов отслеживали по увеличению поглощения за счет образования отдельной фазы с последующим уменьшения ви-

димого поглощения с течением времени за счет осаждения асфальтенов. Таким образом, различия в изменениях светопоглощения позволяют отслеживать изменения в растворимости асфальтенов и их фракций. На рис. 4 показано изменение светопоглощения растворов асфальтенов (1.7 г/л) и их фракций со временем при разбавлении их *n*-гексаном в соотношении осадитель/растворитель 3.3/1.7.

У наименее растворимых фракций асфальтенов наблюдается более ускоренное уменьшение светопоглощения, а также более высокая разница между значениями светопоглощения в начале и в конце

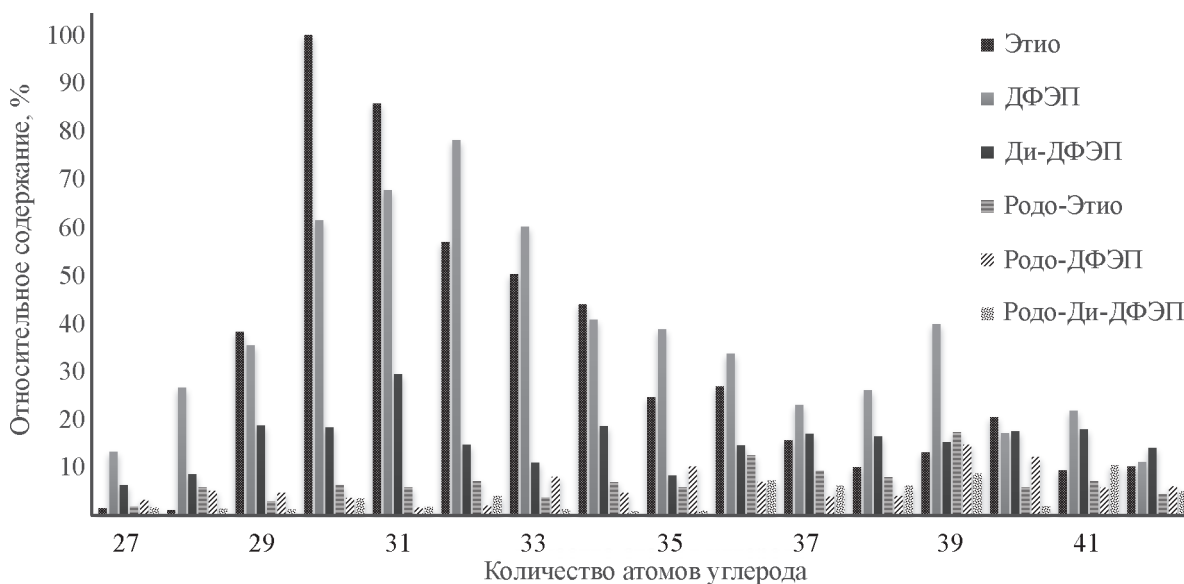


Рис. 3. Распределение различных типов ванадилпорфиринов в концентрате по данным МАЛДИ.

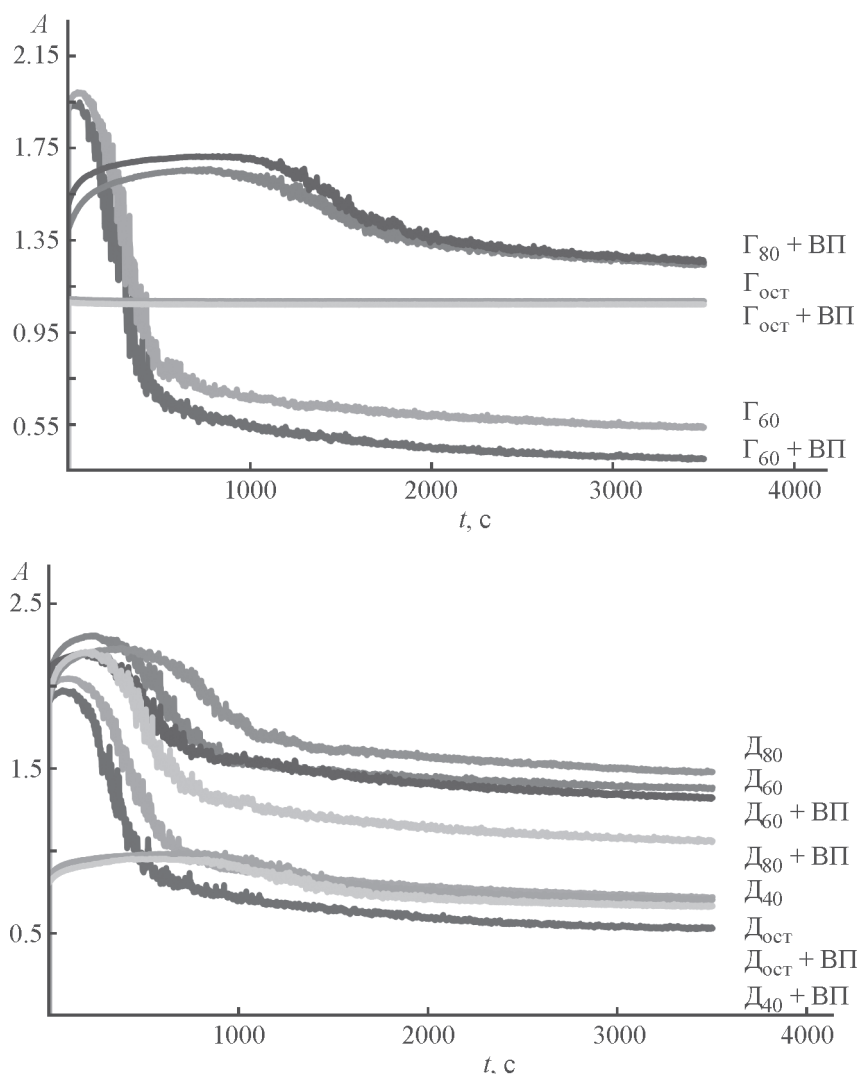


Рис. 4. Динамика изменения светопоглощения раствора асфальтенов (1.7 г/л) при разбавлении осадителем (гексан) в соотношении осадитель/растворитель 1.9 без и с добавкой концентрата очищенных ванадилпорфиринов (20 мкл, 0.115 мас. %). $\lambda = 610$ нм.

эксперимента, что свидетельствует об увеличении доли осаждающихся фракций асфальтенов (табл. 3).

Установлено, что по сравнению с холостым экспериментом добавление 20 мкл раствора очищенных ВП с концентрацией 105 мг/л к раствору фракций асфальтенов в толуоле приводит к снижению светопоглощения раствора почти во всех случаях. Так, для фракций Г60, Г80, Д40 и Д60 наблюдается увеличение разницы в снижении светопоглощения на 3.1–9.0%. Для остаточной фракции асфальтенов Гост фиксируется минимальная разница в снижении светопоглощения, что указывает на полное отсутствие флокуляции асфальтенов при разбавлении осадителем и добавка ВП не оказывает влияния в этом случае. Для фракции Дост наблюдается минимальная разница в снижении светопоглощения, что указывает на незначительное влияние добавки ВП в

этом случае. Наибольшая разница в снижении светопоглощения наблюдается для фракции Д80. Таким образом, добавление очищенных ВП к фракциям асфальтенов приводит к их более ускоренной флокуляции и уменьшению растворимости. Поскольку асфальтены являются сложной системой, то взаимодействие ВА с асфальтенами может происходить посредством различных механизмов. В литературе рассматривается возможность как π - π стекинговые взаимодействия полиароматических фрагментов асфальтенов с порфириновым макроциклом, так и различные виды ван-дер-ваальсовых взаимодействий между гетероатомными структурными группами и кислородом ванадила в составе ванадилпорфиринов [36]. Сопоставление полученных данных по составу фракций асфальтенов позволяет сделать предположение об основных причинах выявленных различий

Таблица 3. Снижение светопоглощения раствора фракций асфальтенов в экспериментах с добавкой или без добавки ванадилпорфиринов

Эксперимент	Снижение светопоглощения, %						
	Г60	Г80	Г _{ост}	Д40	Д60	Д80	Д _{ост}
Без добавки ванадилпорфиринов	72.1	11.4	0.82	63.7	33.1	22.9	17.8
С добавкой ванадилпорфиринов	79.2	16.2	0.83	72.7	36.2	45.0	18.4

при разбавлении их раствора н-гексаном в присутствии очищенных нефтяных ВП. Фракция Д80 характеризуется минимальными значениями ароматичности и конденсированности среди изученных фракций асфальтенов, но максимальным содержанием сера- и азотсодержащих структур. Хотя фракции Д_{ост} и Г_{ост} имеют схожий структурно-групповой состав (ароматичность и конденсированность) по данным ИК-спектроскопии, однако фракция Д_{ост} характеризуется более высоким содержанием гетероатомов (N, S, O) по данным элементного состава. Таким образом, с ростом содержания гетероатомов во фракциях асфальтенов отрицательное влияние ВП на их растворимость увеличивается. При сравнении ароматичности фракций асфальтенов аналогичный эффект не прослеживается. Полученные данные свидетельствуют о том, что в основе показанного влияния ВП на растворимость асфальтенов лежат ван-дер-ваальсовы силы, обусловленные взаимодействием полярных гетероатомных фрагментов асфальтенов и ванадил-ионов, а π - π -стекинг-взаимодействия полиароматических фрагментов молекул асфальтенов и ароматического макроцикла ВП оказывают менее значимый эффект.

Заключение

Методом оптической спектрометрии в кинетическом режиме исследована растворимость фракций асфальтенов различного состава при добавлении очищенных нефтяных ВП, выделенных из асфальтенов. Показано, что увеличение концентрации ВП для большинства изученных фракций асфальтенов приводит к их ускоренному агрегированию и осаждению из толуольного раствора при разбавлении н-гексаном. Сопоставительный анализ состава фракций асфальтенов и обнаруженные различия по влиянию ВП на их растворимость позволяют предположить, что взаимодействие ВП и асфальтенов осуществляется в основном посредством ван-дер-ваальсовых сил, а π - π -стекинг-взаимодействия полиароматических фрагментов молекул асфальтенов и ароматического макроцикла ВП показывают менее значимый эффект. Результаты насто-

ящей работы способствуют лучшему пониманию природы взаимодействий асфальтенов и нефтяных ВП, ответственных за агрегационные свойства этих компонентов нефти.

Конфликт интересов

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

Финансирование работы

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

Информация об авторах

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>
Миронов Николай Александрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>
Тазеева Эльвира Габидуллоевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>
Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>
Якубов Махмут Ренатович, д.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

1. Mitchell D. L., Speight J. G. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents // *Fuel*. 1973. V. 52. P. 149. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(73\)90040-9](https://doi.org/10.1016/0016-2361(73)90040-9)
2. Miller J. T., Fisher R. B., Thiagarajan P., Winans R. E., Hunt J. E. Subfractionation and Characterization of Mayan Asphaltene // *Energy & Fuels*. 1998. V. 12. P. 1290–1298. <https://doi.org/10.1021/ef9800664>
3. Kohli K., Prajapati R., Maity S. K., Sau M, Garg M. O. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues // *Fuel*. 2016. V. 175. P. 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.036>

4. Stark J. L., Asomaning S. Crude oil blending effects on asphaltene stability in refinery fouling // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. P. 569–579.
<https://doi.org/10.1081/LFT-120018539>
5. Wiehe I. A., Kennedy R. J., Dickakian G. Fouling of nearly incompatible oils // *Energy Fuels.* 2001. V. 15. P. 1057–1058. <https://doi.org/10.1021/ef010063i>
6. Spiecker P., Gawrys K. L., Kilpatrick P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2003. V. 267. P. 178–193.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00641-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00641-6)
7. da Silva Ramos A. C., Rolemberg M. P., de Moura L. G. M., Zilio E. L., dos Santos M. D. F. P., González G. Determination of solubility parameters of oils and prediction of oil compatibility // *Journal of Petroleum Science and Engineering.* 2013. V. 102. P. 36–40. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.01.008>
8. Álvarez P., Menendez J. L., Berruoco C., Rostani K., Millan M. Determination of crude oil incompatibility regions by ellipsometry // *Fuel processing technology.* 2012. V. 96. P. 16–21.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.007>
9. Mamin G. V., Gafurov M. R., Yusupov R. V., Gracheva, I. N., Ganeeva Y. M., Yusupova T. N., Orlinskii S. B. Toward the asphaltene structure by electron paramagnetic resonance relaxation studies at high fields (3.4 T) // *Energy Fuels.* 2016. V. 30. P. 6942–6946. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00983>
10. Trukhan S. N., Kazarian S. G., Martyanov O. N. Electron spin resonance of slowly rotating vanadyls—effective tool to quantify the sizes of asphaltenes in situ // *Energy Fuels.* 2017. V. 31. P. 387–394.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02572>
11. Evdokimov I. N., Eliseev N. Y., Akhmetov B. R. Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy: I. Structure of the absorbance spectrum // *J. of Petrol. Science and Engineering.* 2003. V. 37. P. 135–143.
[https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(02\)00350-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(02)00350-9)
12. Evdokimov I. N., Fesan A. A., Losev A. P. Asphaltenes: absorbers and scatterers at near-ultraviolet–visible–near-infrared wavelengths // *Energy & Fuels.* 2017. V. 31. P. 3878–3884.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00114>
13. Gawrys K. L., Blankenship G. A., Kilpatrick P. K. Solvent Entrainment in and Flocculation of Asphaltenic Aggregates Probed by Small-Angle Neutron Scattering // *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids.* 2006. V. 22. P. 4487–4497.
<https://doi.org/10.1021/la052509j>
14. Yang Y., Chaisoontornyotin W., Hoepfner M. P. Structure of asphaltenes during precipitation investigated by ultra-small-angle x-ray scattering // *Langmuir.* 2018. V. 34. P. 10371–10380.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b01873>
15. Chacón-Patiño M. L., Moulian, R., Barrère-Mangote C., Putman J. C., Weisbrod C. R., Blakney G. T., Bouyssiere B., Rodgers R., Giusti P. Compositional trends for total vanadium content and vanadyl porphyrins in gel permeation chromatography fractions reveal correlations between asphaltene aggregation and ion production efficiency in atmospheric pressure photoionization // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 16158–16172. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03349>
16. Rogel E., Ovalles C., Moir M., Schabron J. F. Determination of asphaltenes in crude oil and petroleum products by the on column precipitation method // *Energy Fuels.* 2009. V. 23. P. 4515–4521.
<https://doi.org/10.1021/ef900358q>
17. Zhang Y., Siskin M., Gray M. R., Walters C. C., Rodgers R. P. Mechanisms of asphaltene aggregation: puzzles and a new hypothesis // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 9094–9107.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01564>
18. Prakoso A., Punase A., Rogel E., Ovalles C., Hascakir B. Effect of asphaltene characteristics on its solubility and overall stability // *Energy & Fuels.* 2018. V. 32. P. 6482–6487.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00324>
19. Chacón-Patiño M. L., Smith D. F., Hendrickson C. L., Marshall A. G., Rodgers R. P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 4. Compositional Trends of Solubility Subfractions Reveal that Polyfunctional Oxygen-Containing Compounds Drive Asphaltene Chemistry // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. P. 3013–3030.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04288>
20. Mullins O. C. The Modified Yen Model // *Energy Fuels.* 2010. V. 24. P. 2179–2207.
<https://doi.org/10.1021/ef900975e>
21. Dechaine G. P., Gray M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal // *Energy & Fuels.* 2010. V. 24. P. 2795–2808.
<https://doi.org/10.1021/ef100173j>
22. Branthaver J. F. Influence of metal complexes in fossil fuels on industrial operations // *ACS Sym. Ser.* 1987. V. 344. P. 188–204. DOI: 10.1021/bk-1987-0344.ch012
23. Bryers R. W. Utilization of petroleum coke and petroleum coke/coal blends as a means of steam raising // *Fuel Processing Technology.* 1995. V. 44. P. 121–141.
[https://doi.org/10.1016/0378-3820\(94\)00118-D](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)00118-D)
24. Zhao X., Xu C., Shi Q. Porphyrins in Heavy Petroleum: A Review // *Structure and modeling of complex petroleum mixtures.* 2015. V. 119. P. 39–70.
https://doi.org/10.1007/430_2015_189
25. Zhao X., Liu Y., Xu C., Yan Y., Zhang Y., Zhang Q., Zhao S., Chung K., Gray M. R., Shi Q. Separation and characterization of vanadyl porphyrins in Venezuela Orinoco heavy crude oil // *Energy Fuels.* 2013. V. 27. P. 2874–2882. <https://doi.org/10.1021/ef400161p>
26. 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. 34. P. 177–183. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122627>
27. Mironov N. A., Abilova G. R., Sinyashin K. O., Gryaznov P. I., Borisova Y. Y., Milordov D. V., Tazeeva E. G., Yakubova S. G., 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>
28. Mironov N. A., Milordov D. V., Abilova G., Tazeeva E. G., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Preparative-scale purification of petroleum vanadyl porphyrins by sulfuric acid loaded macroporous silica // *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2020. V. 24. P. 528–537. <https://doi.org/10.1142/S1088424619501979>
29. Yakubov M. R., Abilova G. R., Sinyashin K. O., Milordov D. V., Tazeeva E. G., Yakubova S. G., Borisov D. N., Gryaznov P. I., Mironov N. A., Borisova Y. Y. Inhibition of Asphaltene Precipitation by Resins with Various Contents of Vanadyl Porphyrins // *Energy Fuels*. 2016. V. 30. P. 8997–9002. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01503>
30. Borisova Y. Y., Tazeeva E. G., Mironov N. A., Borisov D. N., Yakubova S. G., Abilova G. R., Sinyashin K. O., Yakubov M. R. Role of Vanadylporphyrins in the Flocculation and Sedimentation of Asphaltenes of Heavy Oils with High Vanadium Content // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. P. 13382–13391. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02544>
31. Rytting B. M., 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*. 2019. V. 34. P. 164–178. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03237>
32. Taherian, Z., Dehaghani A.S., Ayatollahi S., Kharraz R. A New Insight to the Assessment of Asphaltene Characterization by Using Fortier Transformed Infrared Spectroscopy // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2021. V. 205. P. 108824. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108824>
33. Yakubova S. G., Abilova G. R., Tazeeva E. G., Borisova Yu. Yu., Yakubov M. R. Vanadium and nickel distribution in resin fractions of high-sulfur heavy oils // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2017. V. 53. № 6. P. 862–868. <https://doi.org/10.1007/s10553-018-0873-3>
34. Buenrostro-Gonzalez E., Groenzin H., Lira-Galeana C., Mullins O. C. The overriding chemical principles that define asphaltenes // *Energy Fuels*. 2001. V. 15. P. 972–978. <https://doi.org/10.1021/ef0100449>
35. Xu H., Yu D., Que G. Characterization of petroporphyrins in Gudao residue by ultraviolet–visible spectrophotometry and laser desorption ionization-time of flight mass spectrometry // *Fuel*. 2005. V. 84. P. 647–652. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.06.034>
36. Gray M. R., Tykwinski R. R., Stryker J. M., Tan X. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes // *Energy & Fuels*. 2011. V. 25. P. 3125–3134. <https://doi.org/10.1021/ef200654p>