

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАГЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ БЕНЗОЛОМ

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

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

Поступила в Редакцию 11 апреля 2023 г.
После доработки 2 октября 2023 г.
Принята к публикации 17 октября 2023 г.

Установлено, что бензол является более эффективным элюентом по сравнению с традиционными хлорорганическими растворителями, используемыми при хроматографическом извлечении нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного (ДМФА) экстракта асфальтенов на колонке с мезопористым силикагелем. Низкая элюирующая сила бензола была компенсирована увлажнением силикагельного адсорбента. Показано, что увеличение влажности силикагеля с 0 до 7.7% не снижает эффективность отделения ванадилпорфиринов от непорфириновых компонентов, а расход элюента при этом уменьшается в 10 раз. Снижение скорости потока элюента с 0.8 до 0.12 мл·мин⁻¹ (в пересчете на 1 г адсорбента) в 1.5 раза увеличивает выход ванадилпорфиринов требуемой чистоты, тогда как увеличение массового соотношения адсорбат:адсорбент с 1:833 до 1:83 не ухудшает эффективность извлечения ванадилпорфиринов. Элюирование бензолом при оптимальных условиях хроматографирования (влажность адсорбента, скорость потока элюента, соотношение адсорбат:адсорбент) позволяет извлечь из ДМФА-экстракта асфальтенов в 3 раза больше нефтяных ванадилпорфиринов, чем при использовании хлороформа и осушенного силикагеля при прочих равных условиях.

Ключевые слова: нефтяные ванадилпорфирины; асфальтены; хроматография; тяжелая нефть
DOI: 10.31857/S004446182303009X; EDN: PIESFQ

Нефтяные металлопорфирины (петропорфирины) являются полярными компонентами смол и асфальтенов и представляют собой ряд производных порфина с одним или несколькими алкильными заместителями, присоединенными к β-углеродам пиррольных фрагментов [1]. Петропорфирины представлены преимущественно ванадиловыми и никелевыми комплексами, как правило, с преобладанием первых [2]. Комплексы с другими металлами (Fe, Cu, Zn, Mn, Ga) встречаются значительно реже [3, 4].

Петропорфирины относятся к тем немногим компонентам тяжелых фракций нефти, которые можно выделить из смолисто-асфальтеновой матрицы комплексом экстракционно-хроматографических методов и благодаря этому изучить их структуру и свойства.

К настоящему времени единственно возможным способом очистки нефтяных порфиринов является хроматография. Как правило, хроматографированию подвергают не исходную нефть, а обогащенные не-

фтяными порфиринами полярные экстракты асфальтенов и (или) смол, полученные с помощью таких растворителей, как ацетон и N,N-диметилформамид (ДМФА) [5, 6]. Хроматографическое элюирование проводят в градиентном режиме бинарными смесями органических растворителей возрастающей полярности, при этом металлопорфирины выходят из колонки в составе промежуточных либо последних фракций. Однократное элюирование полярного экстракта через колонку с традиционным мезопористым силикагелем позволяет получить только первичный порфиринсодержащий концентрат, тогда как для получения чистых петропоринов требуется до четырех циклов хроматографической очистки в градиентном режиме [5], что приводит к большим затратам адсорбента, элюента и времени.

В работе [7] был предложен более экономичный и экспрессный способ хроматографического получения спектрально чистых нефтяных ванадилпоринов из ДМФА-экстракта асфальтенов. Он включает только два цикла хроматографической очистки: первый — на колонке с традиционным силикагелем (получение первичного ванадилпоринового концентрата), второй — с использованием в качестве неподвижной фазы сульфокатионита на основе силикагеля, серной кислоты и воды, взятых в массовом соотношении 60:15:25. При таком соотношении компонентов силикагельный сульфокатионит способен селективно удерживать основные асфальтеновые компоненты за счет кислотно-основных взаимодействий. Ванадилпорины, азотсодержащие группы которых экранированы хелатированным ванадилом, сульфокатионитом не удерживаются и выходят из колонки в чистом виде в составе самой первой фракции, что существенно экономит ресурсы и время. Важным отличием такого подхода от предложенных ранее является переход от градиентного режима элюирования с применением бинарных смесей органических растворителей к изократическому элюированию однокомпонентным растворителем — хлороформом. Преимуществом однокомпонентного элюента является возможность его регенерации простой перегонкой.

Наиболее длительным и ресурсозатратным этапом хроматографической очистки ванадилпоринов сульфокатионитным методом является получение первичного ванадилпоринового концентрата на колонке с силикагелем. Для системы силикагель–ДМФА-экстракт асфальтенов элюирующая сила хлороформа является высокой, что приводит к необходимости увеличения длины хроматографической колонки и снижения массы вносимого в нее экстракта

для обеспечения удовлетворительного разделения ванадилпоринов и непорфириновых примесей [8]. Возможным способом повышения селективности силикагеля к ванадилпориринам является применение менее полярного элюента.

Цель работы — изучение влияния условий хроматографирования на эффективность отделения ванадилпоринов от непорфириновых компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов при использовании неполярного однокомпонентного элюента.

Экспериментальная часть

Растворители квалификации х.ч. (бензол, хлороформ, н-гексан, петролейный эфир 40-70, изопропанол, толуол, ДМФА, все — АО «ЭККОС-1») применяли без дополнительной очистки. В качестве адсорбента использовали активированный крупнопористый гранулированный силикагель (АСКГ, «Силикагель технический», средний диаметр пор 90 Å, ООО «ХромЛаб»). Дистиллированную воду получали путем перегонки в дистилляторе WD-2004F (Daihan Labtech). В качестве модельного нефтяного ванадилпоририна использовали синтетический ванадил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21Н,23Н-порфин 95% чистоты (Sigma-Aldrich, каталожный номер 363715). Источником для получения ДМФА-экстракта асфальтенов служила тяжелая нефть КУ-753 Кутузовского месторождения Самарской области (табл. 1).

В хроматографических экспериментах применяли картриджи для флэш-хроматографии PureFlash™ Column с внутренним диаметром 12.8 мм (Starlab Scientific Co., Ltd). Для обеспечения постоянной скорости потока элюента через картридж с адсорбентом применяли высокоэффективный жидкостный хроматограф Хроматэк-Кристалл ВЭЖХ 2014 (ЗАО СКБ «Хроматэк»). Отбор фракций осуществляли через фиксированные промежутки времени с помощью коллектора фракций FCC-61 (Laboratori Pístroje Praha). Спектры электронного поглощения фракций в ультрафиолетовой и видимой областях регистрировали на спектрометре ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ») в кварцевых кюветах с толщиной слоя раствора 1 см. Плотность нефти определяли пикнометрическим способом.* Элементный анализ выполняли на CHNS-O анализаторе EuroEA3028-НТ-ОМ (Eurovector SpA). Содержание ванадия и никеля

* ГОСТ 3900–85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.

Таблица 1
Физико-химические характеристики и состав нефти КУ-753

Плотность, г·см ⁻³	Элементный состав				Содержание, мас%					
	C	H	N	S	асфальтены	смолы	V		Ni	
							в нефти	в асфальтенах	в нефти	в асфальтенах
0.932	82.84	10.00	0.72	2.96	11.19	32.96	0.044	0.383	0.012	0.069

в нефти и асфальтенах анализировали на электротермическом атомно-абсорбционном спектрофотометре МГА-1000 (ООО «Люмэкс»). Для построения калибровочных графиков использовали одноэлементные стандарты ванадия и никеля на масляной основе (Alfa Aesar®, каталожные номера 42452 и 42446 соответственно). В качестве растворителя для приготовления анализируемых и стандартных растворов применяли толуол. Масс-спектр матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации получили на приборе UltraFlex III MALDI-TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH) в линейном режиме с использованием Nd:YAG лазера (355 нм). Регистрировали положительно заряженные ионы, в качестве матрицы применяли 1,8,9-тригидроксиантрацен (Alfa Aesar®, каталожный номер B20303). Матрицу и анализируемый образец наносили на мишень MTP AnchorChip™ последовательно в виде 1%-ных растворов в толуоле объемом 0.5 мкл.

Асфальтены и смолы выделяли из нефти по методике.* ДМФА-экстракт асфальтенов получали методом осадительной экстракции [8]. Спектрально чистые ванадилпорфирины извлекали из ДМФА-экстракта асфальтенов сульфокатионитным методом [7]. Для получения силикагеля с различным содержанием воды (0, 2.7, 4.6, 7.7 и 15%) его предварительно осушали при 150°C до постоянной массы (5 ч). Навеску сухого силикагеля массой 10 ± 0.1 г вносили в колбу емкостью 100 мл и помещали в нее небольшой широкогорлый стеклянный сосуд, в который дозировали 0.3, 0.5, 1 или 3 мл дистиллированной воды. Колбу герметично закрывали и выдерживали при комнатной температуре 24 ч, в течение которых происходило полное испарение воды, если ее начальный объем не превышал 1 мл. После этого силикагель выдерживали в колбе не менее 24 ч при периодическом встряхивании для равномерного распределения влаги по всему объему адсорбента. При дозировании 3 мл воды с последующим уравниванием в те-

чение 7 сут испарение происходило не полностью, что свидетельствует о насыщении силикагеля водой. Для определения влажности полученных образцов силикагеля их навески массой около 1 г осушали до постоянного веса при 150°C (5 ч) и рассчитывали содержание влаги по разнице масс до и после осушки.

Для изучения процесса изократического элюирования картриджи для флэш-хроматографии заполняли 2.5 г адсорбента, добавляли элюент и перемешивали содержимое до полного удаления пузырьков воздуха. Верхний слой неподвижной фазы фиксировали диском из фильтровальной бумаги марки Ф (АО «ЭКОС-1»), после чего добавляли в картридж необходимое количество ДМФА-экстракта асфальтенов или очищенных нефтяных ванадилпорфиринов, предварительно растворенных в 0.5 мл элюента. Картридж полностью заполняли элюентом и подключали к жидкостному хроматографу и коллектору фракций.

Количественное распределение ванадилпорфиринов и непорфириновых компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов по фракциям анализировали спектрофотометрически в диапазоне длин волн 280–650 нм. При необходимости анализируемые растворы разбавляли так, чтобы их максимальная оптическая плотность не превышала единицу. Количественное содержание ванадилпорфиринов оценивали по площади полосы Сорэ ($\lambda_{\max} = 408$ нм), которую рассчитывали по экспериментальным точкам, полученным с шагом в 1 нм, по формуле

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

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

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

* Богомолов А. И., Темянко М. Б., Хотынцева Л. И. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие). Л.: Недра, 1984. С. 74–80.

фальтеновых компонентов (НАК) в анализируемом растворе оценивали по общей площади спектра за вычетом площади полосы Сорэ ванадилпорфиринов ($S_{\text{НАК}} = S_{\text{общ}} - S_{\text{Сорэ}}$). Величины $S_{\text{НАК}}$ и $S_{\text{Сорэ}}$ использовали для расчета выхода и распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов по фракциям в процентах от их количества, введенного в картридж. Для оценки обогащенности фракций ванадилпорфиринами применяли параметр $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$.

Молярный коэффициент экстинкции спектрально чистых ванадилпорфиринов, выделенных в настоящей работе из ДМФА-экстракта асфальтенов тяжелой нефти КУ-753, рассчитывали по формуле (2). Среднечисленную молекулярную массу нефтяных ванадилпорфиринов, необходимую для пересчета их массовой концентрации в молярную, вычисляли по формуле (3).

$$\varepsilon = \frac{A_{\text{ВП}}}{c_{\text{ВП}} l}, \quad (2)$$

где $c_{\text{ВП}}$ — молярная концентрация раствора нефтяных ванадилпорфиринов в бензоле ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), $A_{\text{ВП}}$ — светопоглощение раствора на длине волны 408 нм, l — толщина кюветы (см).

$$M_n = \frac{\sum_i I_i M_i}{\sum_i I_i}, \quad (3)$$

где I_i — интенсивность пика на масс-спектре нефтяных ванадилпорфиринов, M_i — соответствующее ему значение m/z .

Для определения группового компонентного состава спектрально чистых нефтяных ванадилпорфиринов на их масс-спектре идентифицировали сигналы молекулярных катион-радикалов $[M]^+$ этио- (m/z 459 + 14n), дезоксофиллоэритроэтио- (m/z 457 + 14n), дициклодезоксофиллоэритроэтио- (m/z 455 + 14n), родоэтио- (m/z 453 + 14n), рододезоксофиллоэритроэтио- (m/z 451 + 14n) и родоциклодезоксофиллоэритроэтиопорфиринов (m/z 449 + 14n), где n — целое число от 0 до 16. Относительное содержание указанных типов нефтяных ванадилпорфиринов рассчитывали по интенсивностям масс-спектрометрических пиков их гомологов, обнаруженных на спектре.

Обсуждение результатов

В процессе элюирования ДМФА-экстракта асфальтенов бензолом через колонку с силикагельным адсорбентом ванадилпорфирины и непорфириновые асфальтеновые компоненты распределяются по

фракциям неодинаково. Независимо от влажности адсорбента основная масса ванадилпорфиринов элюируется в виде более размытой зоны по сравнению с непорфириновыми асфальтеновыми компонентами (рис. 1). Суммарный выход ванадилпорфиринов из ДМФА-экстракта асфальтенов в 1.3–1.5 раза превышает выход непорфириновых асфальтеновых компонентов (табл. 2), из чего следует, что при объединении полученных фракций содержание ванадилпорфиринов в них будет выше, чем в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов. Главным образом это связано с необратимой адсорбцией части асфальтенов неподвижной фазой, неоднократно отмечавшейся в литературе [9–11]. В настоящей работе после завершения элюирования в верхнем слое неподвижной фазы всегда оставалась часть внесенного в колонку образца.

Ввиду неэквивалентного распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов между фракциями (рис. 1) особый интерес представляет информация о том, какие фракции в наибольшей степени обогащаются ванадилпорфиринами (рис. 2). В первых двух-трех фракциях наблюдается пониженное содержание ванадилпорфиринов по сравнению с исходным ДМФА-экстрактом асфальтенов (рис. 2). Это связано с тем, что время удерживания непорфириновых асфальтеновых компонентов меньше, чем ванадилпорфиринов (рис. 1). В следующих фракциях содержание ванадилпорфиринов становится выше, чем в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов (рис. 2). Динамика убывания параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ на завершающем этапе элюирования указывает на то, что в определенный момент доля ванадилпорфиринов во фракциях вновь должна стать меньше, чем в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов, однако в проведенных нами экспериментах такое низкое содержание ванадилпорфиринов было достигнуто только в случае адсорбентов с максимальным содержанием воды (7.7 и 15%, рис. 2).

С ростом влажности силикагеля происходит ухудшение удерживания компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов, что выражается в резком снижении расхода элюента (рис. 1, табл. 2). Это согласуется с литературными данными о негативном влиянии преадсорбированной воды на адгезию асфальтенов поверхностью силикагеля [12]. Причиной ухудшения адсорбции является гидрофобная природа компонентов ДМФА-экстракта асфальтенов, что делает энергетически невыгодным взаимодействие адсорбат–адсорбент при увеличении влажности последнего. Тем не менее ослабление данного взаимодействия незначительно влияет на характер распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых ком-

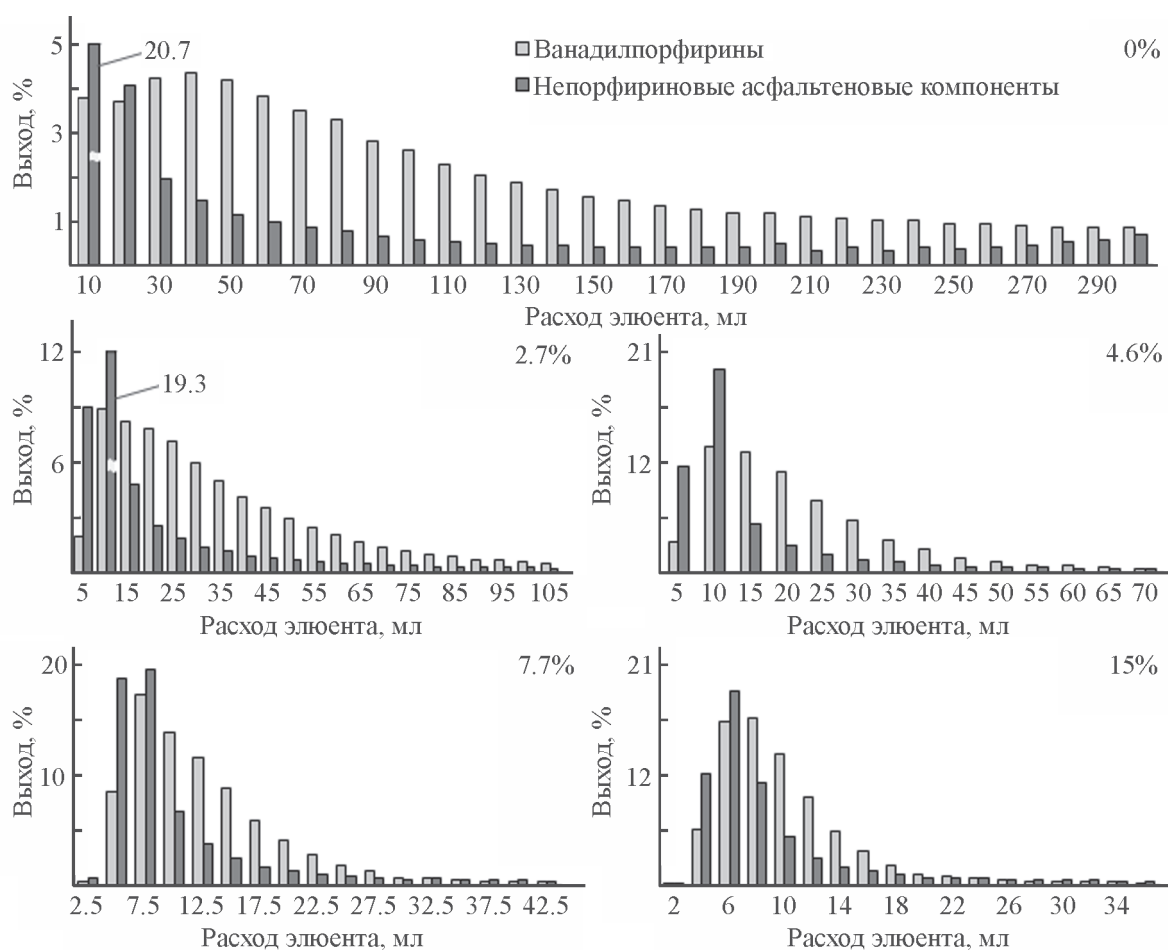


Рис. 1. Распределение по фракциям ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов при элюировании N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов бензолом через хроматографическую колонку с силикагелем различной влажности (от 0 до 15%).

Массовое соотношение N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов и силикагеля — 1:250, скорость потока элюента — 1 мл·мин⁻¹.

Таблица 2

Результаты элюирования N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов бензолом через колонку с силикагелем

Влажность силикагеля, %	Объем израсходованного элюента, мл	Выход непорфириновых асфальтеновых компонентов, %	Выход, %, ванадилпорфиринов в составе	
			всех фракций	фракций с $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}} \geq 0.2$
0	340	45	64	52
2.7	105	46	68	49
4.6	70	50	65	46
7.7	42.5	59	78	50
15	36	61	82	36

Примечание. Массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:250; скорость потока элюента — 1 мл·мин⁻¹; $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{общ}}$ — обогащенность фракции ванадилпорфиринами, выраженная через отношение площади полосы Сорэ к общей площади спектра электронного поглощения фракции.

понентов между фракциями (рис. 1). Благодаря этому адсорбенты с любым содержанием воды позволяют выделить фракции, обогащенные ванадилпорфиринами по сравнению с исходным ДМФА-экстрактом асфальтенов (рис. 2).

Увеличение влажности адсорбента приводит к заметному снижению максимальной величины параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}}$, рис. 2 (с 0.36 для силикагеля с влажностью 2.7% до 0.29 для силикагеля с содержанием воды 15%). Еще одним следствием увлажнения адсорбента может стать снижение выхода ванадилпорфиринов в составе фракций, обогащенных данным компонентом относительно исходного ДМФА-экстракта асфальтенов. Для проверки этого предположения был рассчитан суммарный выход ванадилпорфиринов во фракциях со значением параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}} \geq 0.2$. Такое значение параметра обогащенности фракций ванадилпорфиринами было выбрано по двум причинам. Во-первых, потому что только в двух экспериментах из пяти (для адсорбентов с влажностью 7.7 и 15%) были получены финальные фракции со значениями $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}}$, равными или меньшими, чем у исходного ДМФА-экстракта асфальтенов (0.11, рис. 2), что делает некорректным расчет выходов по фракциям с $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}} \geq 0.11$. Во-вторых, цель данной работы — получение хроматографических фракций, значительно обогащенных ванадилпорфиринами по сравнению с исходным объектом. Значение параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}} \geq 0.2$ было условно принято нами за критерий «значительного» обогащения. Согласно расчетам, суммарный выход ванадилпорфиринов, извлеченных в составе фракций, удовлетворяющих данному критерию, варьируется в пределах $49 \pm 3\%$ для адсорбентов с влажностью 0–7.7% и не превышает 36% для силикагеля 15%-ной влажности (табл. 2).

На основании вышесказанного можно заключить, что оптимальным адсорбентом является силикагель с влажностью 7.7%. При такой влажности силикагеля выход ванадилпорфиринового концентрата с требуемым содержанием целевого компонента не уступает выходу при более низких значениях влажности, и при этом обеспечиваются минимальные затраты элюента (рис. 2, табл. 2). Так, при влажности силикагеля 7.7% последняя фракция со значением параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}} \geq 0.2$ соответствует расходу 27.5 мл элюента, тогда как при влажности 0% — расходу 270 мл элюента. Дальнейшее увеличение влажности силикагеля не приводит к существенной экономии элюента (рис. 2, табл. 2), но при этом значительно уменьшается выход ванадилпорфиринового концентрата с необходимым содержанием целевого компонента (36% вместо 50).

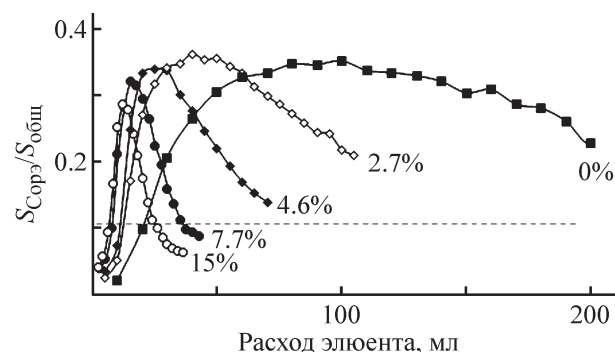


Рис. 2. Обогащенность фракций ванадилпорфиринами. Пунктирная линия — значение параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}}$ для исходного N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов.

Массовое соотношение N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов и силикагеля — 1:250, скорость потока элюента — 1 мл·мин⁻¹.

Помимо влажности адсорбента на характер распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов по фракциям могут влиять такие факторы, как адсорбционная емкость хроматографической колонки и скорость потока элюента. Для анализа влияния первого фактора было изучено хроматографическое фракционирование ДМФА-экстракта асфальтенов силикагелем (влажность 7.7%), взятых в массовых соотношениях 1:833 и 1:83 (рис. 3, а). Это соответствует навескам анализируемого образца в 3.3 раза меньше и в 3 раза больше по массе, чем вводились в колонку в экспериментах, описанных выше.

Изменение массового соотношения адсорбат:адсорбент в указанных пределах не приводит к значительным переменам в характере распределения ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов между фракциями (рис. 3). С уменьшением количества вносимого в колонку вещества происходит незначительный рост параметра $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}}$ для максимально обогащенной фракции: 0.30, 0.32 и 0.33 соответственно (рис. 3, а). Однако это практически не сказывается на суммарном выходе ванадилпорфиринов в составе фракций, удовлетворяющих условию $S_{\text{Сорэ}}/S_{\text{Общ}} \geq 0.2$: при массовых соотношениях адсорбат:адсорбент, равных 1:833, 1:250 и 1:83, выходы составляют 50, 50 и 51% соответственно. Таким образом, даже при массовом соотношении 1:83 не происходит перегрузки хроматографической колонки адсорбатом. Это дает возможность как минимум в 3 раза повысить удельную производительность хроматографического концентрирования ванадилпорфиринов, поэтому последующие эксперименты с ДМФА-экстрактом асфальтенов проводились при

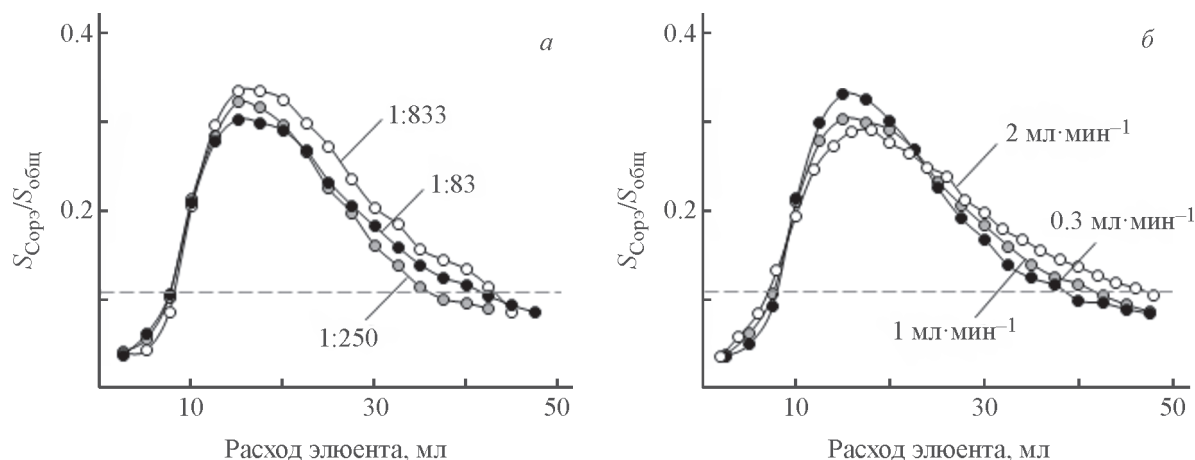


Рис. 3. Обогащенность фракций ванадилпорфиринами при разных массовых соотношениях адсорбат:адсорбент и фиксированной скорости потока элюента, равной 1 мл·мин⁻¹ (а), и при разных скоростях потока элюента, но фиксированном массовом соотношении адсорбат:адсорбент, равном 1:83 (б).

Пунктирная линия — значение параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для исходного N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов.

массовом соотношении адсорбат:адсорбент, равном 1:83.

Увеличение скорости элюирования ДМФА-экстракта асфальтенов через колонку с силикагелем (влажность — 7.7%, массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:83) до 2 мл·мин⁻¹ незначительно снижает значение параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для максимально обогащенной фракции (с 0.3 до 0.29), рис. 3, б. Однако выход ванадилпорфиринов в составе фракций с $S_{Cor3}/S_{общ} \geq 0.2$ падает существенно — с 51 до 41%. Напротив, при уменьшении скорости элюирования до 0.3 мл·мин⁻¹ происходит рост параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для максимально обогащенной фракции до 0.33 и выхода ванадилпорфиринов в составе фракций с $S_{Cor3}/S_{общ} \geq 0.2$ до рекордных 60%. Таким образом, скорость потока элюента и влажность силикагеля являются основными параметрами, влияющими на эффективность хроматографического извлечения (концентрирования) нефтяных ванадилпорфиринов из ДМФА-экстракта асфальтенов. Следует отметить, что элюирование со скоростями потока 1 и 2 мл·мин⁻¹ требовало приложения внешнего давления (до 0.63 и 1.33 МПа соответственно), тогда как при скорости 0.3 мл·мин⁻¹ элюент вытекал из колонки самостоятельно, и ВЭЖХ-система требовалась только для поддержания постоянной скорости потока.

Чтобы выяснить, как непорфириновые асфальтеновые компоненты влияют на элюирование ванадилпорфиринов, был проведен хроматографический эксперимент с чистыми нефтяными ванадилпорфиринами, выделенными из асфальтенов тяжелой нефти КУ-753. Полученные ванадилпорфирины были охарактеризованы спектральными методами (рис. 4, 5).

Спектр электронного поглощения ванадилпорфиринов (рис. 4) свидетельствует об их высокой спектральной чистоте, поскольку практически совпадает со спектром синтетического индивидуального ванадилпорфирина 95%-ной чистоты. Значения m/z масс-спектрометрических пиков (рис. 5) соответствуют гомологам C₂₆–C₄₂ шести основных структурных типов нефтяных ванадилпорфиринов [2]: этио- (25.4%), дезоксофиллоэритроэтио- (38.5%), дициклодезоксофиллоэритроэтио- (15.4%), родоэтио- (8.6%), рододезоксофиллоэритроэтио- (7.6%) и родоциклодезоксофиллоэритроэтиопорфиринам

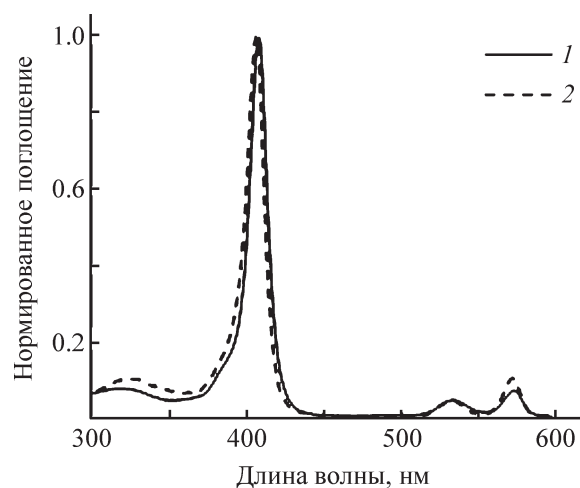


Рис. 4. Спектры электронного поглощения ванадилпорфиринов, выделенных из ДМФА-экстракта асфальтенов (1), и синтетического ванадил-2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-21Н,23Н-порфина 95%-ной чистоты (2).

Растворитель — бензол.

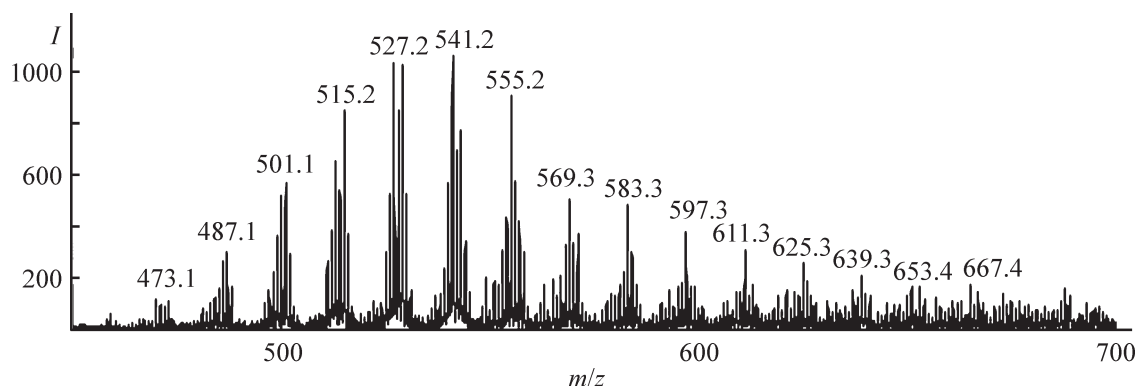


Рис. 5. Масс-спектр ванадилпорфиринов, выделенных из ДМФА-экстракта асфальтенов.

(4.5%). Среднечисленная молекулярная масса нефтяных ванадилпорфиринов равна $569.3 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молярный коэффициент экстинкции ванадилпорфиринов в бензоле равен $1.02 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [13, 14]. Содержание свободных (не связанных асфальтеновыми наноагрегатами) ванадилпорфиринов в составе ДМФА-экстракта асфальтенов, рассчитанное по установленному молярному коэффициенту экстинкции, составляет 9.3 мас%. Это означает, что при массовом соотношении ДМФА-экстракт асфальтенов:адсорбент, равном 1:83, массовое соотношение свободные ванадилпорфирины:адсорбент составляет $\sim 1:900$. Элюирование чистых нефтяных ванадилпорфиринов бензолом изучалось нами далее при массовом соотношении адсорбат:адсорбент, сопоставимом с данным значением, а именно равном 1:1250.

Сопоставление диаграмм распределения ванадилпорфиринов по фракциям при элюировании бензолом (скорость потока элюента — $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, влажность

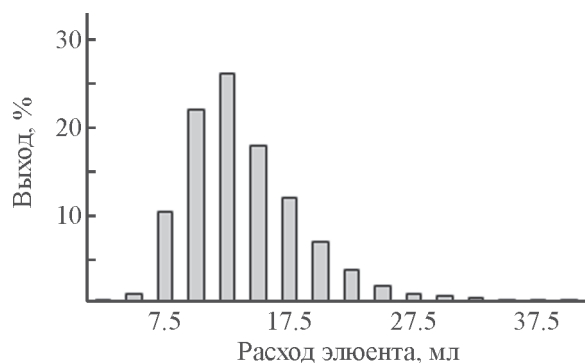


Рис. 6. Распределение по фракциям ванадилпорфиринов при элюировании бензолом через хроматографическую колонку с силикагелем влажностью 7.7%.

Массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:1250, скорость потока элюента — $1 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

силикагеля — 7.7%) ДМФА-экстракта асфальтенов (рис. 1) и чистых нефтяных ванадилпорфиринов (рис. 6) позволяет сделать вывод о конкурентном характере адсорбции ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов. Асфальтеновые компоненты, элюирующиеся быстрее ванадилпорфиринов, оккупируют энергетически выгодные активные центры адсорбции и тем самым увеличивают гидрофобность поверхности адсорбента. Вследствие этого ванадилпорфирины, находящиеся в составе ДМФА-экстракта асфальтенов, характеризуются меньшими значениями времени удерживания неподвижной фазой по сравнению с чистыми ванадилпорфиринами (рис. 1 и 6). Другим важным отличием является неполный выход ванадилпорфиринов при элюировании ДМФА-экстракта асфальтенов. Так, после прохождения через колонку 40 мл элюента суммарный выход ванадилпорфиринов по всем фракциям является практически количественным ($>95\%$) при элюировании чистых ванадилпорфиринов и не превышает 83% при элюировании ДМФА-экстракта асфальтенов. Вероятно, это связано с перестройкой структуры асфальтеновых наноагрегатов при адсорбции, сопровождающейся захватом части свободных ванадилпорфиринов. Вывод о таком механизме адсорбции был сделан нами ранее при изучении равновесной (статической) адсорбции ванадилпорфиринов и асфальтенов, входящих в состав ДМФА-экстракта асфальтенов [15].

Завершающим этапом работы было сравнение двух элюентов: бензола и хлороформа. Элюирующая сила хлороформа выше, чем у бензола, поэтому в качестве неподвижной фазы для фракционирования ДМФА-экстракта асфальтенов применяли неувлажненный силикагель. Как уже упоминалось выше, при использовании бензола основная масса ванадилпорфиринов элюируется в виде более размытой зоны

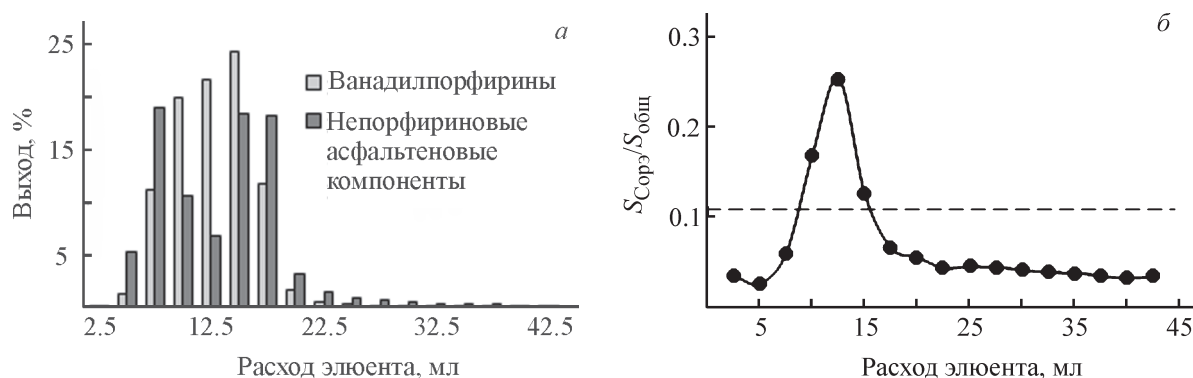


Рис. 7. Распределение по фракциям ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов (а) и обогащенность фракций ванадилпорфиринами (б) при элюировании ДМФА-экстракта асфальтенов хлороформом. Пунктирная линия — значение параметра $S_{Cor3}/S_{общ}$ для исходного N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов. Адсорбент — осушенный силикагель (влажность — 0%), массовое соотношение адсорбат:адсорбент — 1:83, скорость потока элюента — 0.3 мл·мин⁻¹.

по сравнению с непорфириновыми асфальтеновыми компонентами (рис. 1). Это дает возможность сконцентрировать во фракциях с $S_{Cor3}/S_{общ} \geq 0.2$ до 60% ванадилпорфиринов. Однако при использовании хлороформа ванадилпорфирины, напротив, элюируются в виде более узкой зоны (рис. 7, а). В таких условиях концентрирование ванадилпорфиринов становится возможным лишь благодаря тому, что непорфириновые асфальтеновые компоненты в процессе элюирования разделяются на два пика (рис. 7, а). Требуемая обогащенность ($S_{Cor3}/S_{общ} \geq 0.2$) была достигнута только для одной фракции (рис. 7, б), на которую приходится всего 22% ванадилпорфиринов от их общего содержания в исходном ДМФА-экстракте асфальтенов. При этом суммарные выходы ванадилпорфиринов и непорфириновых асфальтеновых компонентов по всем фракциям составили 95 и 89% соответственно, что существенно выше, чем при элюировании бензолом (табл. 2). Очевидно, что выход ванадилпорфиринов необходимой чистоты можно повысить за счет снижения скорости элюирования, уменьшения объема отбираемых фракций и количества вносимого в колонку ДМФА-экстракта асфальтенов, а также путем увеличения длины хроматографической колонки. Так, результаты работы [8] свидетельствуют о том, что применение более длинной колонки позволит увеличить расстояние между двумя пиками непорфириновых асфальтеновых компонентов (рис. 7, а). Однако все перечисленные меры отрицательно скажутся на удельной производительности и скорости хроматографического концентрирования нефтяных ванадилпорфиринов по сравнению со способом, основанным на применении бензола и увлажненного силикагеля.

Выводы

При хроматографическом фракционировании ДМФА-экстракта асфальтенов с использованием бензола в качестве элюента и мезопористого силикагеля в качестве неподвижной фазы основными факторами, влияющими на эффективность отделения ванадилпорфиринов от непорфириновых асфальтеновых компонентов, являются влажность адсорбента и скорость потока элюента. Чем меньше скорость потока элюента, тем выше выход ванадилпорфиринов заданной чистоты. Увеличение влажности адсорбента с 0 до 7.7% не влияет на выход ванадилпорфиринов, но ведет к десятикратному уменьшению расхода элюента. Дальнейшее увеличение влажности снижает селективность адсорбента к ванадилпорфиринам. Варьирование массового соотношения адсорбат:адсорбент в пределах 1:833–1:83 не влияет на эффективность отделения ванадилпорфиринов от непорфириновых асфальтеновых компонентов. Использование бензола и увлажненного силикагеля позволяет значительно увеличить селективность извлечения ванадилпорфиринов из ДМФА-экстракта асфальтенов по сравнению с традиционным способом, основанным на применении хлорсодержащих растворителей и осушенного силикагеля. Результаты проведенного исследования могут лечь в основу создания нового более эффективного способа хроматографического извлечения (предварительного концентрирования) нефтяных ванадилпорфиринов, заключающегося в применении неполярного ароматического растворителя в качестве элюента и увлажненного силикагеля в качестве адсорбента.

Благодарности

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

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. А. Миронов — изучение закономерностей элюирования ДМФА-экстракта асфальтенов, математическая обработка результатов; Э. Г. Тазеева — УФ-спектроскопический анализ хроматографических фракций, обработка спектров, описание способа и результатов их обработки; Д. М. Милордов — получение асфальтенов, ДМФА-экстракта асфальтенов и спектрально-чистых нефтяных ванадилпорфиринов, обработка масс-спектра нефтяных ванадилпорфиринов, расчет и описание их состава; С. Г. Якубова — определение плотности и состава нефти, создание иллюстративного материала; М. Р. Якубов — разработка концепции рукописи.

Информация об авторах

Миронов Николай Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1519-6600>

Тазеева Эльвира Габидуллиновна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6419-708X>

Милордов Дмитрий Валерьевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2665-526X>

Якубова Светлана Габидуллиновна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2845-2573>

Якубов Махмут Ренатович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0504-5569>

Список литературы

- [1] McKenna A. M., Chacón-Patiño M. L., Vallverdu G. S., Bouyssiere B., Giusti P., Afonso C., Shi Q., Combariza M. Y. Advances and challenges in the molecular characterization of petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 18056–18077. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02002>
- [2] 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
- [3] Woltering M., Tulipani S., Boreham C. J., Walshe J., Schwark L., Grice K. Simultaneous quantitative analysis of Ni, VO, Cu, Zn and Mn geoporphyryns by liquid chromatography-high resolution multistage mass spectrometry: Method development and validation // *Chem. Geol.* 2016. V. 441. P. 81–91. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.08.005>
- [4] Zheng F., Hsu C. S., Zhang Y., Sun Y., Wu Y., Lu H., Sun X., Shi Q. Simultaneous detection of vanadyl, nickel, iron, and gallium porphyrins in marine shales from the Eagle Ford formation, South Texas // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. N 10. P. 10382–10390. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b01728>
- [5] Rytting B. M., Singh I. D., Kilpatrick P. K., Harper M. R., Mennito A. S., Zhang Y. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins // *Energy Fuels*. 2018. V. 32. P. 5711–5724. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03358>
- [6] 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>
- [7] Mironov N., Milordov D., Abilova G., Tazeeva E., Yakubova S., Yakubov M. Preparative-scale purification of petroleum vanadyl porphyrins by sulfuric acid loaded macroporous silica // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2020. V. 24. P. 528–537. <https://doi.org/10.1142/S1088424619501979>
- [8] Миронов Н. А., Тазеева Э. Г., Милордов Д. В., Абилова Г. Р., Тазеев Д. И., Якубова С. Г., Якубов М. Р. Адсорбционно-экстрогографическое концентрирование нефтяных ванадилпорфиринов из N,N-диметилформамидного экстракта асфальтенов тяжелой нефти // *ЖПХ*. 2021. Т. 94. № 9. С. 1214–1224. <https://doi.org/10.31857/S0044461821090115> [Mironov N. A., Tazeeva E. G., Milordov D. V., Abilova G. R., Yakubova S. G., Yakubov M. R. Adsorption-extrographic preconcentration of petroleum vanadyl porphyrins from dimethylformamide extract of heavy petroleum asphaltenes // *Russ. J. Appl. Chem.* 2021. V. 94. P. 1324–1333. <https://doi.org/10.1134/S1070427221090159>]
- [9] Chen Q., Gray M. R., Liu Q. Irreversible adsorption of asphaltenes on kaolinite: Influence of dehydroxylation // *Energy Fuels*. 2017. V. 31. N 9. P. 9328–9336. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01844>
- [10] Cortés F. B., Montoya T., Acevedo S., Nassar N. N., Franco C. A. Adsorption-desorption of n-C7 asphaltenes over micro- and nanoparticles of silica

- and its impact on wettability alteration // CT&F — Ciencia, Tecnología y Futuro. 2016. V. 6. N 4. P. 89–106. <https://doi.org/10.29047/01225383.06>
- [11] *Pradilla D., Subramanian S., Simon S., Sjöblom J., Beurroies I., Denoyel R.* Microcalorimetry study of the adsorption of asphaltenes and asphaltene model compounds at the liquid-solid surface // *Langmuir*. 2016. V. 32. N 29. P. 7294–7305. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00816>
- [12] *Hu X., Yutkin M. P., Hassan S., Wu J., Prausnitz J. M., Radke C. J.* Asphaltene adsorption from toluene onto silica through thin water layers // *Langmuir*. 2019. V. 35. N 2. P. 428–434. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03835>
- [13] *Cantú R., Stencel J. R., Czernuszewicz R. S., Jaffé P. R., Lash T. D.* Surfactant-enhanced partitioning of nickel and vanadyl deoxophylloerythroetioporphyrins from crude oil into water and their analysis using surface-enhanced resonance Raman spectroscopy // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. N 1. P. 192–198. <https://doi.org/10.1021/es990213s>
- [14] *Foster N. S., Day J. W., Filby R. H., Alford A., Rogers D.* The role of Na-montmorillonite in the evolution of copper, nickel, and vanadyl geoporphyrins during diagenesis // *Org. Geochem.* 2002. V. 33. N 8. P. 907–919. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00065-7)
- [15] *Mironov N., Milordov D., Tazeeva E., Tazeev D., Abilova G., Yakubova S., Yakubov M.* Impact of asphaltenes on the adsorption behavior of petroleum vanadyl porphyrins: Kinetic and thermodynamic aspects // *Energy Fuels*. 2021. V. 35. P. 14527–14541. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c01495>
-