

УДК 550.4.574.12

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОПОРФИРИНОВ В НЕФТЯХ

Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В.¹, Органюк О.В.

*Уфимский нефтяной государственный технический университет
e-mail: ¹krasilnikova_81@mail.ru*

Парфенова М.А., Ляпина Н.К.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

Аннотация. Порфириновые комплексы – представители малоизученных и интересных компонентов нефти. Присутствие в нефтях многих месторождений комплексов металлов, в частности ванадия, значительно снижает эксплуатационные свойства нефтепродуктов и обостряет экологическую ситуацию. Это обуславливает важность проблемы деметализации.

Для выделения металлопорфиринов из нефтей были использованы два метода: последовательная спирто-ацетоновая экстракция и жидкостно-адсорбционная хроматография на макропористом стекле. Показано присутствие в нефтях никельпорфиринов и ванадилпорфиринов, относящихся к этио- и фллюсериям.

Ключевые слова: ванадилпорфирины, никельпорфирины, экстракция, деасфальтизация, сероорганические соединения, экстракция, жидкостно-адсорбционная хроматография.

Среди более чем 1000 различных органических соединений, идентифицированных в нефтях, особое место занимают тетрапиррольные пигменты (ТПП) – соединения, родственные хлорофиллам и геминам, выполняющим важнейшие функции живых систем. В нефтях ТПП присутствуют в виде металлопорфиринов [1].

Сырая нефть – очень сложный природный органический продукт, который является источником энергии и основным веществом нефтехимической промышленности [2].

Имеющаяся к настоящему времени довольно обширная информация о составе и структуре нефтяных порфиринов свидетельствует о том, что для различных нефтей они во многом сходны.

К сожалению, имеется мало работ, посвященных изучению особенностей поведения и специфики свойств порфиринов нефти. Такие свойства порфиринов, как способность к переносу электронов и протонов от одних органических систем к другим и катализу некоторых органических реакций, вполне могут активно проявляться в условиях нефtezалегания в качестве химических факторов преобразования органического вещества нефтей. Исследования в этом направлении помогут понять особенности эволюции органических систем на небиологическом этапе.

Присутствие в нефтях многих месторождений комплексов металлов, в частности ванадия и никеля, значительно снижает эксплуатационные свойства

нефтепродуктов и обостряет экологическую ситуацию. Это обуславливает важность проблемы деметаллизации нефтей. С другой стороны, концентрация ванадия в высоковязких нефтях и природных битумах достигает таких величин, что эти полезные ископаемые можно рассматривать в качестве сырьевых источников ценного металла.

Основной особенностью металлопорфиринов (МП) нефтей является, во-первых, то, что ванадий, входящий в состав ванадилпорфиринов, является ядом для катализаторов в нефтепереработке [2], во-вторых, содержание ванадия сравнимо, а иногда и превышает его содержание в промышленно разрабатываемых рудах, поэтому извлечение ванадия из нефти может стать рентабельным [3, 4], в-третьих, металлопорфирины считаются биомаркерами нефти, т.е. аналогами углеводов, сохранившими особенности строения исходных биоорганических молекул [5].

Порфирины являются нетривиальными молекулами. Уникальные свойства МП обусловлены необычным геометрическим и электронным строением порфириновых лигандов, наличием в них развитой ароматической сопряженной системы, макроциклического кольца, построенного из атомов углерода и азота, и рядом других особенностей. Их состав, сложные и изменчивые геометрическая и электронная структуры, сочетающие в себе самые разнообразные воздействия с окружающей средой, обеспечивают им широкие биологические функции и применение в самых различных областях техники. Это обстоятельство обуславливает большой интерес к порфиринам.

Порфирины представляют собой соединения, в которых четыре пиррольных кольца соединены метиновыми мостиками в единую циклическую сопряженную систему, в основе которой лежит 16-членный макроцикл, включающий 4 атома азота. Родоначальник и простейший представитель порфиринов – порфин. В качестве заместителя могут выступать радикалы предельных и непредельных углеводов, кислот, сложных эфиров, альдегидов, ароматических соединений и т.д. Эти порфирины называются свободными порфириновыми основаниями и в природе встречаются довольно редко. Обычно порфирины находятся в виде металлокомплексов, образующихся при замещении иминовых водородов металлом. В хлорофиллах – это магний, в простетических группах гемоглобинов, цитохромов и т.п. – железо [6, 7].

Основными факторами, определяющими набор металлокомплексов геопорфиринов, являются, во-первых, количество и химические свойства металлов, присутствующих в осадках, и, во-вторых, термодинамическая и кинематическая стабильность отдельных металлопорфиринов в геологических условиях. Установлено, что целый ряд элементов, вследствие низкой концентрации в осадках, не может образовать значительное количество металлопорфиринов даже в том случае, если они обладают высокой термодинамической стабильностью. Кроме того,

поскольку для образования металлокомплекса необходим эффективный перенос металлоиона, это также накладывает свои ограничения на разнообразие металлопорфиринов в осадках. Так, в результате Eh-pH полей стабильности двухзарядных катионов была показана невозможность существования ионов Cu(II), Cr(II), Ti(II) в восстановительных условиях нефтеобразования и возможное наличие в этих условиях катионов ванадия, никеля, кобальта, скандия, марганца, цинка и железа [8]. Среди этой серии элементов наименьшим радиусом характеризуются катионы никеля и ванадия и, вследствие этого, они наилучшим образом «внедряются» внутрь порфиринового макроцикла нефти [9].

Наряду с явными физическими преимуществами перед другими катионами переходных металлов образование металлокомплексов порфиринов с никелем и ванадием выгодно с энергетической точки зрения. Показано, что катионы никеля и ванадия обладают наивысшей энергией стабилизации лигандов в плоскокватратных и октаэдрических системах и наиболее благоприятными электронными конфигурациями для комплексообразования с тетрапирролами.

В зависимости от силы координационного взаимодействия металлопорфирина, определяющей ковалентностью связей M-N и зарядности катиона, все МП можно разделить на 5 координационно-насыщенных и координационно-ненасыщенных групп. Из этих пяти групп катионы двух групп – I и V – координационно-насыщенные. Металлопорфирины первой группы, к которым относится никельпорфирины, не склонны к прочному ковалентному или ионному связыванию экстралигандов и не всегда образуются прочные комплексы [10].

Катионы второй, третьей и четвертой групп образуют координационно-ненасыщенные и очень непрочные комплексы, особенно катионы щелочных металлов.

Катионы пятой группы, к которым относится ванадил-ион, образуют очень стабильные и прочные металлокомплексы. Катионы этой группы жестко связывают два или более экстралиганда.

Металлопорфирины в сравнении с другими органическими лигандами образуют комплексы наиболее прочные из всех известных. Их можно отнести к сверхпрочным комплексам. Высокая прочность металлопорфиринов определяется несколькими факторами:

1. стерическим соответствием лиганда и центрального атома металла в том смысле, что центральный атом должен быть способным принять условия гибридизации химических связей, наиболее благоприятных для лиганда;
2. π и σ -донорными и акцепторными свойствами лиганда и центрального металла;
3. условиями сольватации лиганда и центрального атома в растворе [11].

Для качественной и количественной характеристики порфиринов и металлокомплексов обычно используют спектральные методы. В этом аспекте наиболее

информативной является электронная (адсорбционная) спектроскопия в видимой (в диапазоне 400-600 нм) и ближней УФ-области [12]. Метод довольно надежно позволяет разобраться в многообразии порфириновых структур и охарактеризовать группы, и даже отдельные соединения.

Непосредственное определение порфиринов в нефтях затруднено (при концентрации порфиринов менее 10 мг на 100 г нефти полосы поглощения порфиринов за счет фона, создаваемого другими компонентами нефти, не просматриваются), поэтому необходимо проводить предварительное концентрирование металлопорфиринов. Порфирины в нефтях преимущественно присутствуют в виде ванадия и никеля хелатных соединений. Не существует единой процедуры для выделения порфиринового комплекса из нефти [13]. Обычно используется выделенная из нефти фракция, обогащенная порфиринами. Известные в настоящее время способы выделения порфиринов из нефти представляются собой варианты метода экстракции. Они основаны на обработке нефти в течение определенного времени тем или иным растворителем.

Наиболее перспективный метод выделения МП из нефти – это селективная экстракция их полярными растворителями. Чаще используется экстракция МП из нефти этиловым спиртом. Однако этиловый спирт во многих случаях экстрагирует порфирины не полностью. Оставшиеся МП успешно доэкстрагируются ацетоном. Характерно, что этанол и ацетон экстрагирует группы порфиринов, различающихся по молекулярному строению [14].

В данном сообщении представлены результаты выделения металлопорфиринов из высокосернистых нефтей: сборной тюменской (Западная Сибирь), демкинской (Татарстан), алкинской и нефти месторождения Куеда (Пермская область). Кроме того, концентраты металлопорфиринов выделяли из отбензиненной илишевской нефти (Башкортостан, скв. 1700, 1659, 1684) после отгона бензинового дистиллята (24 - 189 °С). Функциональный состав соединений серы в табл. 1 представлен сульфидной, меркаптановой и остаточной.

Таблица 1. Физико-химическая характеристика нефтей

Наименование	d_4^{20} , кг/см ³	ν , сСт	Содержание серы, % масс.			
			общая	сульфи- ная	меркапта- новая	Оста- точная
Тюменская	872	9,34	3,1	1,06	0,007	2,033
Куеда	970	25,80	3,6	1,10	Следы	2,5
Алкинская	935	20,43	3,8	1,68	0,003	2,117
Демкинская	904	21,13	4,6	2,17	0,071	2,359
Илишевская (отбензиненная)	899	20,56	3,1	1,69	0,023	1,387

Концентраты металлопорфиринов из нефтей выделяли последовательной этанольной и ацетоновой экстракцией. Полученные экстракты фильтровали с помощью воронки Бюхнера, растворитель отгоняли под вакуумом и анализировали на УФ-спектрометре Lambda 750 UV/VIS в области 400-700 нм (хлороформ, $l = 0,02$ см). Концентрацию металлопорфириновых комплексов рассчитывали в мг/100г нефти по методике приведенной в [14]. Во всех экстрактах наблюдалась полоса порфиринов, называемая полосой Core, очень высокой интенсивности в ближней УФ-области спектра 400-410 нм. Менее интенсивные полосы в видимой области спектра имеются для этанольного и ацетонового экстрактов тюменской нефти: 572,67; 533; 574,98; 535, соответствующие максимуму поглощения ванадилового комплекса α и β полосы. Суммарное содержание ванадилпорфиринов для выделенных из тюменской нефти составило 18,4 мг. В исследуемой нефти обнаружено незначительное количество никельпорфиринов. Суммарное содержание ванадилпорфиринов, выделенных в экстракты для демкинской нефти составляет – 11,6 ; алкинской и месторождения Куеда – 5 - 6 мг на 100 г нефти.

Существует связь между содержанием металлопорфириновых комплексов и некоторыми физико-химическими показателями нефти, такими как плотность, содержание серы, азота, смол и асфальтенов. Установлено на примере тюменской нефти, что основное количество ванадилпорфиринов сконцентрировано в асфальто-смолистой части. Для этого проведена жидкостно-адсорбционная хроматография тюменской нефти в стеклянной колонке с внутренним диаметром 15 мм и высотой адсорбционного слоя 760 мм. Колонку загружали при равномерном уплотнении адсорбентом – макропористом стеклом МПС-250 (50 г; размер частиц 60-100 меш), активированным при 180 °С в течение 12 ч. Адсорбционный слой предварительно пропитывали гексаном для снятия теплоты смачивания. К образцу нефти (5,8 г) добавляли гексан (10 мл) и вводили в колонку. После пропитки адсорбента колонка оставлялась на 12-15 ч. Элюирование проводилось следующими растворителями: н-гексан, бензол, хлороформ, ацетон и этанол. В связи с малым содержанием продуктов в элюатах отгон растворителей проводили в мягких условиях. В первых фракциях (гексан, бензол) не обнаружено металлопорфиринов; в последующих фракциях, элюируемых хлороформом, ацетоном и этанолом, проявляются полосы порфиринов при 410 нм; а также полосы 572,93; 595,4; 572,83; 532,22; 572,81; 554,69; 535,52 соответственно. Суммарная концентрация ванадилпорфиринов в элюируемых смолах составляет ~ 37 мг / на 100 г нефти. Никельпорфирины обнаружены в последней фракции (растворитель этанол).

Следует отметить, что вышеупомянутым методом двухстадийное экстракции обычно вовлекается значительное количество низкомолекулярных гетероатомных соединений, что снижает концентрацию порфиринов, поэтому мы дополнительно проводили определение металлопорфиринов в асфальтенах изучаемой нефти. Навеску нефти (5 - 20 гр) помещали в колбу, разбавляли 40-кратным по

объему количеством гексана и тщательно перемешивали. Колбу соединяли с обратным холодильником и кипятили смесь в течение 0,5 ч. Для полного осаждения асфальтенов смесь помещали в темноту в течение 24 ч. Отфильтрованные асфальтены промывали гексаном от смол и масел до исчезновения окраски вытекающего фильтрата (~ 20-30 - кратным количеством). С бумажного фильтра асфальтены экстрагировали хлороформом, который затем отгоняли. Асфальтены были выдержаны при температуре 60 - 80 °С до постоянной массы. Асфальтены растворяли в небольшом количестве хлороформа и анализировали на УФ-спектрометре Lambda 750 UV/VIS в области 400-700 нм. В асфальтенах тюменской и демкинской нефти обнаружены следы ванадилпорфириновых комплексов. Следует отметить, что в асфальтенах нефтей практически не обнаружены никельпорфириновые комплексы.

Выводы

Применение традиционной этанольно-ацетоной экстракции для исследуемых объектов показало, что концентрирование ванадилпорфиринов данным методом в выбранных условиях более селективно для маловязких нефтей (тюменская, демкинская) по сравнению с тяжелыми нефтями (алкинская и нефти месторождения Куеда). В исследуемых нефтях обнаружено незначительное количество никельпорфиринов.

Установлено, что применение макропористого стекла позволило выделить в два раза больше ванадилпорфиринов, чем при двухстадийной экстракции (этанол и ацетон). Никельпорфирины методом жидкостно-адсорбционной хроматографии элюируются этанолом. Проведенные исследования позволили установить, что ванадилпорфирины изученных нефтей согласно литературным данным интерпретации УФ-спектров, относятся к этио- и филлосериям .

Литература

1. Серебренникова О.В., Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов. Новосибирск: Наука, 1984. 88 с.
2. Filby R.F., Van Berkel G.J. Geochemistry of Metal Complexes in Petroleum, Source Rocks, and Coals: An Overview. In Metal Complexes in Fossil Fuels, edited by R. H. Filby and J. F. Branthaver, ACS Symposium Series, 344, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987, pp. 2 - 39.
3. Фахретдинов Р.Н., Халитов Г.Г., Давиденко Н.В., Ляпина Н.К., Улендеева А.Д., Фазлутдинов К.С., Толстикова Г.А. Металлопорфирины в остаточной нефти некоторых месторождений Башкирии // Нефтехимия. 1991. Том 31. № 6 С. 776 - 780.

4. Данилов В.И., Усачев Б.П., Усачев В.Н. Об изменении нефтей в залежах в процессе их разработки. Куйбышев, 1983. 126 с.
5. Абызгильдин Ю.М., Сюняев З.И., Масагутов Р.М. и др. Влияние минеральных примесей нефтей на технологические процессы и эксплуатационные свойства нефтепродуктов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1974. 143 с.
6. Надиров Н.К., Кошева А.В., Камьянов В.Ф. и др. Новые нефти Казахстана и их использование. Алма-Ата: Наука, 1984. 448 с.
7. Абызгильдин Ю.М., Михайлюк Ю.И., Яруллин К.С., Ратовская А.А. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей. М.: Наука, 1977. 88 с.
8. Милордов Д.В., Якубов М.Р., Якубова С.Г., Романов Г.В. Экстракция порфиринов кислотами из смол и асфальтенов нефти с повышенным содержанием ванадия // Материалы VIII Международной конференции «Химия нефти и газа». Томск, 2012. С. 521 - 523.
9. Аскараров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука, 1985. 333 с.
10. Алферов С.Ю. Извлечение ванадия из нефтепродуктов. Алма-Ата: Изд-во Казахст. отд. ВНИИнефть, 1990. 136 с.
11. Warles D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration // Bulletin of Canadian Petroleum Geology. September 1990. Volume 38. PP. 357-380
12. Титов В.И., Жданов С.А. Особенности состава и свойств остаточных нефтей (обзор) // Нефтяное хозяйство. 1989. № 4. С. 28.
13. Химия нефти и газа / под ред В.А. Проскурякова, А.Е Драбкина. Л.: Химия, 1989. 424 с.
14. Сергиенко С.Р., Таимова Б.А., Талалаев Е.И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти, смолы и асфальтены. М: Наука, 1979. 270 с.
15. Baker E.W., Palmer S.E. Geochemistry of porphyrins. In The Porphyrins. Vol. 1, Academic Press, New York. 1978. PP. 485 - 551.
16. Современные методы исследования нефтей / под ред. А.И. Богомолова. Л.: Недра, 1984. 431 с.

ABOUT STUDY OF METALLOPORPHYRINS IN PETROLEUM

A.F. Akhmetov, Yu.V. Krasilnikova¹, O.V. Organyuk
Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia
e-mail: ¹krasilnikova_81@mail.ru

M.A. Parfenova M.A., N.K. Lyapina
Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Centre of RAS, Ufa, Russia

Abstract. *Porphyrin complexes – and interesting little-known representatives of the oil components. Presence in the oils of many deposits of metal complexes, particularly vanadium, significantly reducing operational properties of oil and exacerbates environmental situation.*

To highlight the metal porphyrins of oil have been used in two ways: sequential alcohol-acetone extraction and liquid-adsorption chromatography on macroporous glass. Shows the presence in oils nickel and vanadium porphyrins related to etiology and filloseriyam.

Keywords: *vanadium-nickel porphyrins, extraction deasphalting, sulphurorganic compounds, liquid-adsorption chromatography*

References

1. Serebrennikova O.V., Belokon' T.V. Geokhimiya porfirinov (Geochemistry of porphyrins). Novosibirsk, Nauka, 1984. 88 p.
2. Filby R.F., Van Berkel G.J. Geochemistry of Metal Complexes in Petroleum, Source Rocks, and Coals: An Overview. In *Metal Complexes in Fossil Fuels*, edited by R.H. Filby and J.F. Branthaver, ACS Symposium Series, 344, American Chemical Society, Washington, D.C., 1987, pp. 2 - 39.
3. Fakhretdinov R.P., Khalitov G.G., Davidenko N.V., Lyapina N.K., Ulendeva A.D., Fazlutdinov K.S., Tolstikov G.A. Metalloporfiriny v ostatochnoi nefi nekotorykh mestorozhdenii Bashkirii (Metal-porphyrins in Bashkirian residual oils), *Neftekhimiya - Petroleum Chemistry*, 1991, Volume 31, Issue 6, pp. 776 - 780.
4. Danilov V.I., Usachev B.P., Usachev V.N. Ob izmenenii neftei v zalezkhakh v protsesse ikh razrabotki (On the change of oils in the process of oil field development). Kuibyshev, 1983. 126 p.
5. Abyzgil'din Yu.M., Syunyaev Z.I., Masagutov R.M. i dr. Vliyanie mineral'nykh primesei neftei na tekhnologicheskie protsessy i ekspluatatsionnye svoistva nefteproduktov (Effect of mineral impurities in oil to production processes and performance properties of petroleum products). Moscow, TsNIITeneftkhim, 1974. 143 p.
6. Nadirov N.K., Kosheva A.V., Kam'yanov V.F. et al. Novye nefi Kazakhstana i ikh ispol'zovanie (New oil from Kazakhstan and it's use). Alma-Ata, Nauka, 1984. 448 p.
7. Abyzgil'din Yu.M., Mikhailyuk Yu.I., Yarullin K.S., Ratovskaya A.A. Porfiriny i metalloporfirinovy kompleksy neftei (Porphyrins and metal-porphyrin complexes in oils). Moscow, Nauka, 1977. 88 p.

8. Milordov D.V., Yakubov M.R., Yakubova S.G., Romanov G.V. Ekstraktsiya porfirinov kislotami iz smol i asfal'tenov nefiti s povyshennym soderzhaniem vanadiya (Porphyrins extraction by acids from oil resin and asphaltene with high content of vanadium), in *Materialy VIII Mezhdunarodnoi konferentsii "Khimiya nefiti i gaza"* (Proceedings of the VIII International conference "Chemistry of oil and gas"). Tomsk. 2012. PP. 521 - 523.
9. Askarov K.A., Berezin B.D., Evstigneeva R.P. et al. Porfiriny: struktura, svoistva, sintez (Porphyrins: structure, properties, synthesis). Moscow, Nauka, 1985. 333 p.
10. Alferov S.Yu. Izvlechenie vanadiya iz nefteproduktov (Extraction of vanadium from petroleum products). Alma-Ata, Kaz. otd. VNIIneft', 1990. 136 p.
11. Warles D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpane biomarkers in petroleum exploration, *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, September 1990, Volume 38, pp. 357-380
12. Titov V.I., Zhdanov S.A. Osobennosti sostava i svoistv ostatochnykh neftei (obzor) (Features of the composition and properties of the residual oil (review)), *Neftyanoe khozyaistvo - Oil Industry*, 1989, Issue 4, pp. 28.
13. *Khimiya nefiti i gaza* (Chemistry of oil and gas) / Ed.: V.A. Proskuryakov, A.E. Drabkin. Leningrad, Khimiya, 1989. 424 p.
14. Sergienko S.R., Taimova B.A., Talalaev E.I. Vysokomolekulyarnye neuglevodorodnye soedineniya nefiti, smoly i asfal'teny (Macromolecular non-hydrocarbon oil compounds, resins and asphaltenes). Moscow, Nauka, 1979. 270 p.
15. Baker E.W., Palmer S.E. Geochemistry of porphyrins. In *The Porphyrins. Vol. 1*, Academic Press, New York. 1978. PP. 485 - 551.
16. *Sovremennye metody issledovaniya neftei* (Contemporary methods of oil investigation). Ed.: A.I. Bogomolov. Leningrad, Nedra, 1984. 431 p.