

На правах рукописи

АБИЛОВА ГУЗАЛИЯ РАШИДОВНА



**ОСОБЕННОСТИ СОСТАВА СМОЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ
И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ АСФАЛЬТЕНОВ
В НЕФТЯНЫХ СИСТЕМАХ**

1.4.12. – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа 2021

Работа выполнена в лаборатории переработки нефти и природных битумов ФГБУН Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального исследовательского центра «Казанский научный центр Российской академии наук».

Научный руководитель: **Якубов Махмут Ренатович**
доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Мартьянов Олег Николаевич**
доктор химических наук, профессор РАН,
ФГБУН «Федеральный исследовательский
центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии
наук» / заместитель
директора по научной работе

Мустафин Ахат Газизьянович
доктор химических наук, профессор,
ФГБУН Уфимский Институт химии Российской
академии наук / заведующий лабораторией
органических функциональных материалов

Ведущая организация: ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(г. Москва)

Защита диссертационной работы состоится 16 декабря 2021 года в 10³⁰ на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу:

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте: www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2021 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время в общем балансе нефтедобычи наблюдается неуклонное увеличение доли нетрадиционной нефти, к которой относится и тяжелая нефть (ТН). В отличие от маловязких нефтей для ТН характерно повышенное содержание неуглеводородных компонентов – смол и асфальтенов. Высокая доля смол и асфальтенов в ТН является основной причиной их повышенной вязкости, а также в большинстве случаев и высокого содержания нежелательных гетероатомных (N, S, O) и металлосодержащих соединений. В России, в основном в пределах Волго-Уральской нефтегазоносной провинции, разрабатывается значительное количество месторождений ТН с общим объемом добычи около 5 млн т в год. Вся добываемая ТН является высокосернистой, с содержанием ванадия более 0,01 мас. %, что существенно ограничивает возможности традиционных процессов нефтепереработки для переработки подобного сырья. Для оптимального выбора схем переработки или облагораживания ТН необходимо иметь данные о содержании и распределении металлов в составе нефтяных компонентов. Тяжелое нефтяное сырье может перерабатываться посредством процессов коксования или деасфальтизации с дальнейшим гидрооблагораживанием дистиллятов коксования, либо деасфальтизатов. Одновременно с этим, в нецелевой остаточной фракции (асфальтено-смолистом концентрате – асфальте, либо коксе) остается основная масса ванадия. Асфальтено-смолистый концентрат из ТН с повышенным содержанием ванадия может рассматриваться как сырье для извлечения ванадилпорфиринов с перспективой их дальнейшего применения в качестве основы для получения красителей, катализаторов, лекарственных препаратов, полупроводников. Однако отсутствие эффективных методов концентрирования и очистки ванадилпорфиринов из тяжелого нефтяного сырья не позволяет до конца оценить их практический потенциал. В соответствии с этим, разработка методов извлечения ванадилпорфиринов из смол позволит обеспечить повышение эффективности переработки ТН и получение новых высокоценных продуктов из нефтяного сырья.

Важнейшим свойством нефтяных смол является их способность обеспечивать коллоидную устойчивость асфальтенов. Однако до настоящего времени данные о влиянии гетероатомных N-, S-, O-содержащих компонентов в составе смол, определяющих их различную эффективность по сольubilизации асфальтенов, имеют разрозненный и несистемный характер. В связи с этим, в первую очередь для смол с повышенным содержанием металлокомплексов ванадия и гетероатомных соединений, необходимо изучение их влияния на стабильность асфальтенов с целью повышения эффективности различных процессов добычи и переработки ТН.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время особенности содержания и распределения ванадия и ванадилпорфиринов, а также гетероатомных (N, S, O) соединений в смолах тяжелых нефтей имеют разрозненный и несистемный характер. Не выявлены

особенности взаимосвязи характеристик структурно-группового и элементного состава, молекулярной массы и др. параметров. Отсутствуют данные о влиянии состава смол на их эффективность по коллоидной стабилизации асфальтенов в нефтяных объектах. Исследования в этих направлениях являются ключевыми для развития фундаментальных и прикладных аспектов в химии нефти.

Цель работы состояла в выявлении особенностей взаимосвязи структурно-группового и элементного состава смол тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия с оценкой возможности получения новых практически значимых продуктов на их основе для развития и совершенствования технологических подходов в нефтедобыче и нефтепереработке.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение взаимосвязи структурно-группового и элементного состава смол и их фракций с различным содержанием ванадия.
2. Сопоставительный анализ хроматографических и экстракционных методов фракционирования смол для концентрирования ванадилпорфиринов.
3. Изучение распределения гетероатомных (N, S, O) соединений в смолах тяжелых нефтей с различным содержанием ванадия при их фракционировании.
4. Усовершенствование методологии выделения спектрально чистых ванадилпорфиринов из смол методом колоночной хроматографии с использованием модифицированного сульфокатионита в качестве сорбента.
5. Количественная оценка влияния концентратов гетероатомных (N, S, O) соединений и ванадилпорфиринов, полученных из смол, на коллоидную устойчивость асфальтенов в нефтяной системе.

Научная новизна работы

1. Установлены закономерности содержания и распределения ванадия в смолах тяжелых нефтей с содержанием ванадия выше 0,01% мас. на примере 27 месторождений в разновозрастных отложениях. Показано, что с ростом содержания ванадия в нефтях содержание данного металла в смолах пропорционально увеличивается. В смолах нефтей карбоновых отложений отмечается более высокое содержание ванадия по сравнению с пермскими отложениями.
2. Установлено, что в результате адсорбционно-хроматографического фракционирования смол тяжелых нефтей ванадий и ванадилпорфирины концентрируются в составе бензольных смол, которые характеризуются пониженным содержанием ароматических и кислородсодержащих структур. Более высокая концентрация ванадия в бензольных смолах с учетом их преобладающей доли является ключевым фактором повышенного содержания ванадия в смолах тяжелых нефтей карбоновых отложений.
3. В результате экстракционного фракционирования бензольных и спирто-бензольных смол такими полярными растворителями, как ацетон, изопропанол, ацетонитрил, N,N-диметилформамид (ДМФА) установлено, что основная доля ванадия и ванадилпорфиринов концентрируется в составе экстрактов из бензольных смол. Максимальное концентрирование ванадилпорфиринов в экстракте достигается при использовании ДМФА в качестве экстрагента.

4. Впервые по спектральным коэффициентам на основе ИК Фурье спектров выявлены особенности структурно-группового состава концентратов гетероатомных (N, S, O) соединений из смол тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. Концентраты азоторганических оснований из смол характеризуются пониженной долей карбонильных и сульфо-групп. В концентратах кислородсодержащих соединений из смол отмечается максимально высокая ароматичность и конденсированность, которые в случае концентратов полярных серосодержащих соединений имеют наименьшие значения.
5. Впервые обоснована возможность получения спектрально чистых ванадилпорфиринов из смол путем их трехстадийного экстракционно-хроматографического концентрирования с использованием модифицированного сульфокатионита КУ-2-8 на финальной стадии очистки. Определение концентрации ванадия методом атомно-абсорбционной спектроскопии в полученных образцах позволило косвенно оценить суммарное содержание ванадилпорфиринов, представленных гомологами C₂₈-C₄₂ этио- и дезоксофиллоэритроэтио- (ДФЭП) типов, которое составило более 95% мас.
6. Впервые выявлено стабилизирующее влияние концентратов азоторганических оснований из смол тяжелых нефтей на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов. По сравнению с исходными смолами для ингибирования осаждения асфальтенов выявлена более высокая эффективность концентрата высокомолекулярных азоторганических оснований, в котором также отмечается повышенное содержание ванадия и ванадилпорфиринов.

Теоретическая значимость работы

Полученные результаты по содержанию ванадия в смолах тяжелых нефтей различных месторождений позволяют прогнозировать распределение данного металла в составе продуктов термических и сольвентных процессов для повышения эффективности облагораживания и переработки тяжелого нефтяного сырья.

Обоснован усовершенствованный способ получения из смол тяжелых нефтей спектрально чистых ванадилпорфиринов, которые могут быть использованы в качестве основы для создания различных ценных веществ и материалов – красителей, катализаторов, фотосенсибилизаторов и др.

Практическая значимость работы

Показана возможность использования концентратов гетероатомных (N, S, O) соединений, полученных в результате фракционирования смол, в качестве амфифильных ингибиторов осаждения асфальтенов применительно к процессам добычи тяжелой нефти с использованием растворителей на основе легких алканов. Для концентрата высокомолекулярных азоторганических оснований эффективность сопоставима с дорогостоящим синтетическим нонилфенолом.

Результаты диссертационной работы использованы в практике деятельности ООО «НЕФТЕХИМГЕОПРОГРЕСС» при разработке компози-

ционных растворителей для удаления асфальтовых и парафиновых отложений в добывающих скважинах, а также интенсификации добычи нефти и повышения нефтеотдачи пластов на месторождениях тяжелых и высоковязких нефтей.

Методология исследования включала в себя предварительный выбор месторождений тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия и их анализ с последующим выделением, фракционированием и анализом смол различными методами; оценку распределения гетероатомных (N, S, O) соединений, а также ванадия и ванадилпорфириновых комплексов в смолах; экстракционно-хроматографическое получение концентратов порфиринов из смол с последующей их очисткой с использованием модифицированного сульфокатионита в качестве сорбента; оценку влияния концентратов порфиринов и гетероатомных (N, S, O) соединений на стабильность асфальтенов в нефтяных системах. В качестве **методов исследования** использовались элементный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, УФ- спектроскопия, МАЛДИ масс-спектрометрия и др.

Положения, выносимые на защиту:

1. Выявленные закономерности содержания и распределения ванадия и ванадилпорфиринов в смолах тяжелых нефтей месторождений в разновозрастных отложениях, а также взаимосвязь структурно-группового и элементного состава смол и их фракций с различным содержанием ванадия.
2. Особенности структурно-группового состава концентратов гетероатомных (N, S, O) соединений из смол тяжелых нефтей с различным содержанием ванадия.
3. Усовершенствованная методология получения спектрально чистых ванадилпорфиринов из смол путем их трехстадийного экстракционно-хроматографического концентрирования с использованием модифицированного сульфокатионита КУ-2-8 на финальной стадии очистки.
4. Влияние концентратов ванадилпорфиринов и гетероатомных (N, S, O) соединений, полученных из смол, на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии», приуроченной к 60-летию высшего нефтегазового образования в Республике Татарстан (г. Альметьевск, 2016); «Нефть и газ-2017» (г. Москва, 2017); «Актуальные проблемы нефтехимии» (г. Звенигород, 2018); «Химия нефти и газа» (г. Томск, 2018); «Материалы и технологии XXI века» (г. Казань, 2018); Российская нефтегазовая техническая конференция SPE 2018 (г. Москва, 2018); «Практические аспекты нефтепромысловой химии» (г. Уфа, 2019); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 27 научных трудах, в том числе: 18 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, из них 14 статей в журналах, включенных в базы данных Web

of Science и Scopus; 9 работ в материалах международных и всероссийских конференций.

Степень достоверности результатов

Результаты анализа всех изученных нефтяных объектов получены на сертифицированном оборудовании с использованием известных методик экстракции и хроматографии, а также спектральных методов исследования.

Работа выполнялась в соответствии с планами НИР (государственное задание) Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН по теме: «Развитие научных основ энергоэффективных, ресурсосберегающих и экологически безопасных технологий добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья, а также транспортировки, распределения и использования энергоносителей» №АААА-А18-118032690290-1, а также в рамках грантов Российского научного фонда №15-13-00139, 18-73-00103, 19-13-00089 и НИОКР с ПАО «Татнефть».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложения. Объем диссертации составляет 149 страниц, включая 45 рисунков и 31 таблицу. Список литературы содержит 210 наименований.

Автор выражает благодарность за помощь в освоении методик комплексного анализа нефтей и в обсуждении результатов работы к.х.н., с.н.с. лаборатории переработки нефти и природных битумов ИОФХ им. А.Е. Арбузова – ОСП ФИЦ КазНЦ РАН Якубовой С.Г.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулирована цель и определены основные задачи диссертационного исследования, показана научная новизна, практическая значимость и основные научные положения, выносимые на защиту.

В **главе 1 (литературный обзор)** рассмотрены актуальные методы исследования состава и свойств нефтяных смол. Проанализированы известные подходы к концентрированию, фракционированию и очистке гетероатомных и металлосодержащих компонентов из смол тяжелых нефтей, основанные на экстракционных и хроматографических методах извлечения химических соединений из сложных многокомпонентных смесей. Для понимания роли смол в агрегации асфальтенов проведен анализ литературных данных по ассоциативному строению высокомолекулярных компонентов нефтяных систем. Отмечено, что в литературе практически отсутствуют сведения о влиянии ванадилпорфиринов (ВП) и гетероатомных соединений из смол на процессы флокуляции и осаждения асфальтенов. Обобщение литературных данных позволило обосновать актуальность вопросов, решаемых в диссертации, сформулировать цели и задачи исследования.

В **главе 2 (экспериментальная часть работы)** для исследований выбраны тяжелые нефти пермских и каменноугольных отложений различных месторождений Республики Татарстан (РТ) – Мордово-Кармальское,

Ашальчинское, Екатериновское, Горское, Зюзеевское, Аделяковское, а также тяжелые нефти каменноугольных отложений различных месторождений Самарской области – Аксеновское, Булатовское, Зареченское, Казаковское, Луговое, Майоровское, Смородинское, Стреловское, Юганское. Кроме того, исследовались добываемая нефть и экстракт породы Ярегского месторождения (Республики Коми) и нефти Казахстана – Каражанбас. В качестве методов исследования использовались элементный анализ, атомно-абсорбционная спектрометрия, ИК-, УФ-спектроскопия, МАЛДИ масс-спектрометрия и др. Описаны методы комплексообразования ВП с галогенидом металла и очистки нефтяных порфиринов с помощью сульфокатионита.

В главе 3 рассмотрены особенности концентрирования гетероатомных компонентов в смолах тяжелых нефтей (ТН) с повышенным содержанием ванадия. Исследования проводились на примере 27 образцов ТН различных месторождений каменноугольных (карбоновых) и пермских отложений Республики Татарстан и Самарской области, а также Республики Коми (Ярегское месторождение) и Казахстана (месторождение Каражанбас), где содержание асфальтенов варьирует в пределах 3,5–21,2 % мас., а содержание смол – от 21,3 до 38,6 % мас. (Таблица 1). ТН пермских отложений отличаются по составу меньшим содержанием легких (н.к.-200 °С) фракций и в среднем, более высоким суммарным содержанием смол и асфальтенов, что является причиной их более высокой плотности.

Таблица 1 – Плотность и компонентный состав ТН карбоновых и пермских отложений

№ п/п	Месторождение, № скв.	Плотность, г/см ³	Содержание, % мас.			
			Фракции н.к.-200 °С	Масла	Смолы	Асфальтены
1	2	3	4	5	6	7
Карбоновые отложения						
1	Аделяковское, 8688	0,936	6,7	63,0	21,9	8,4
2	Аксеновское, 4	0,938	6,9	50,9	32,3	10,0
3	Булатовское, 8	0,932	8,5	48,2	33,3	9,9
4	Булатовское, 9	0,932	7,4	50,1	32,9	9,6
5	Булатовское, 10	0,934	7,9	44,7	37,0	10,4
6	Зареченское, 26	0,926	5,4	49,5	38,6	6,5
7	Зюзеевское, 942	0,922	8,3	55,7	29,1	6,9
8	Казаковское, 40	0,936	8,0	45,3	35,7	11,0
9	Казаковское, 50	0,932	6,8	49,1	32,9	11,2
10	Луговое, 4	0,923	3,8	48,0	36,5	11,8
11	Майоровское, 58	0,931	4,0	47,3	37,0	11,7
12	Майоровское, 59	0,935	8,0	49,3	34,6	8,0
13	Майоровское, 133	0,932	6,2	55,5	28,9	9,4
14	Майоровское, 600	0,929	6,1	50,1	35,7	7,6
15	Марьинское, 64	0,924	6,9	47,9	35,0	10,3

Окончание таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
16	Сморозинское, сборн.	0,947	6,1	47,9	34,2	11,9
17	Сморозинское, 254	0,952	7,7	44,2	29,7	18,4
18	Стреловское, 83	0,929	8,3	41,2	38,0	12,5
19	Стреловское, 92	0,938	6,2	46,0	37,5	10,2
20	Юганское, 100	0,945	9,1	45,4	31,3	14,2
21	Юганское, 403	0,922	7,7	53,8	33,2	5,3
Пермские отложения						
22	Ашальчинское, 232	0,973	2,5	55,4	36,6	5,5
23	Горское, 134	0,992	1,3	42,8	34,7	21,2
24	Екатериновское, 6072	0,972	3,1	48,8	35,0	13,1
25	Каражанбас	0,979	2,3	67,0	21,3	9,4
26	Мордово-Кармальское, 177	0,962	7,7	53,9	32,5	5,9
27	Ярегское	0,921	5,1	53,9	37,5	3,5

Содержание V в ТН варьирует в широком диапазоне: 0,004–0,084 % мас. При сравнении содержания V в смолах ТН пермских и карбоновых отложений наблюдаются их четкая дифференциация – для ТН карбоновых отложений интервал значений V составляет 0,087–0,140 % мас. а для смол ТН пермских – 0,007–0,061 % мас., соответственно (Рисунок 1).

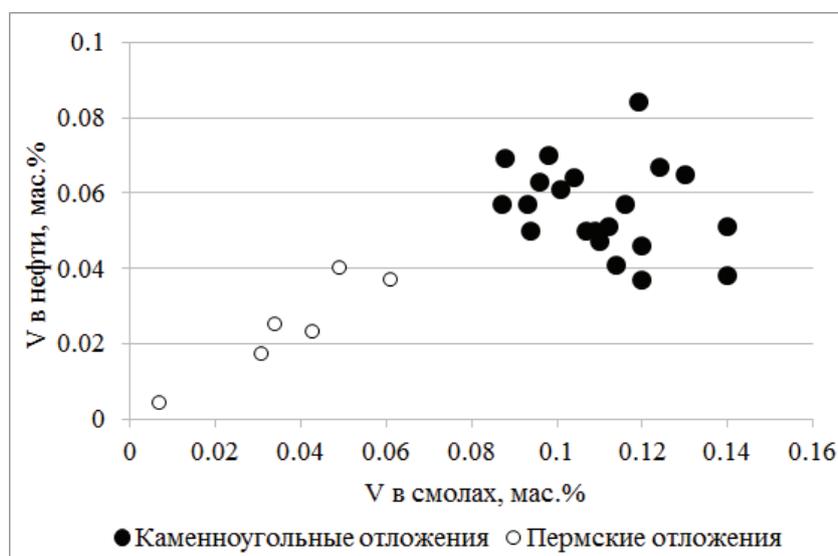


Рисунок 1 – Зависимость содержания ванадия в ТН от его содержания в смолах

Для выявления особенностей распределения ванадия во фракциях смол ТН выбрано по 4 объекта из карбоновых и пермских отложений, с учетом усредненного значения содержания ванадия в смолах. Смолы разделяли методом колоночной хроматографии на силикагеле с получением бензольных (R1) и спирто-бензольных (R2) фракций. В результате для ТН показано, что доля бензольных смол всегда больше и, соответственно, среднее значение R1/R2 для ТН карбоновых отложений составляет 1,73, а для ТН пермских отложений 1,35.

По результатам определения содержания V методом атомно-абсорбционной спектроскопии и определения концентрации ВП спектрофотометрически по интенсивности полосы поглощения при 575 ± 5 нм (Рисунок 2) для исследованных ТН независимо от принадлежности к конкретному продуктивному комплексу выявлено, что V и ВП концентрируются в составе бензольных смол (Таблица 2).

Таблица 2 – Содержание ванадия и ВП во фракциях (R1, R2) смол

№	Месторождение, № скв.	Содержание			
		V, % мас.		ВП, мг/100г	
		R1	R2	R1	R2
Карбоновые отложения					
1	Аделяковское, 8688	0,160	0,058	598,9	137,4
2	Казаковское, 50	0,150	0,056	579,4	110,1
3	Майоровское, 133	0,119	0,088	314,9	138,1
4	Юганское, 403	0,140	0,087	418,7	283,2
Пермские отложения					
5	Ашальчинское, 232	0,054	0,031	153,2	69,2
6	Горское, 134	0,055	0,025	98,3	41,0
7	Екатериновское, 6072	0,038	0,023	139,2	84,5
8	Каражанбас	0,029	0,021	81,1	30,0

По соотношению интенсивности полос поглощения 570 нм (α -полоса) и 530 нм (β -полоса) в спектрах поглощения смол (Рисунок 2) определено, что ВП этио-типа преобладают по сравнению с дезоксофиллоэритроэтио-типом (ДФЭП) (Рисунок 3).

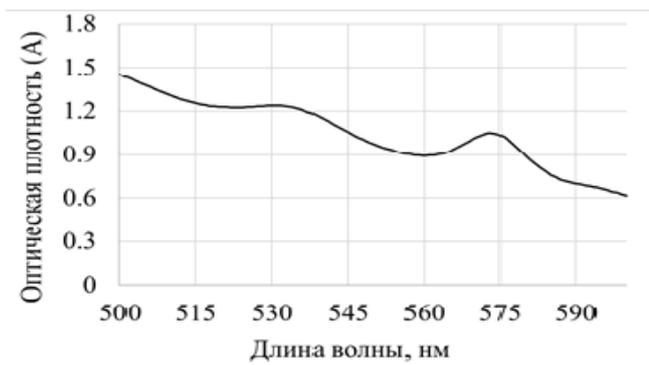


Рисунок 2 – Спектр поглощения смол ТН Аделяковского месторождения

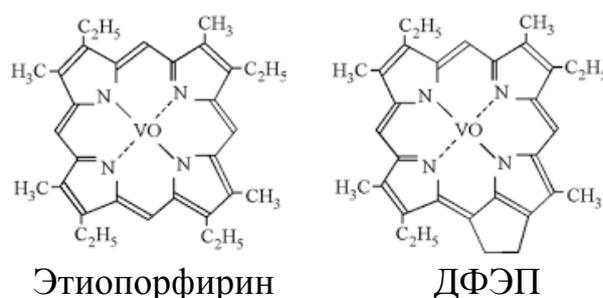


Рисунок 3 – Химическая структура основных типов нефтяных ВП

В качестве объекта исследования для выделения и изучения концентратов гетероатомных соединений использовались смолы ТН Смородинского месторождения (скв. №254) с высоким содержанием V. Концентрирование азоторганических оснований (АО) проводили из раствора смол в *n*-гексане по методике Института химии нефти СО РАН (Рисунок 4) с последующим разделением высокомолекулярных АО с помощью горячего *n*-гексана на растворимые и нерастворимые в нем части.

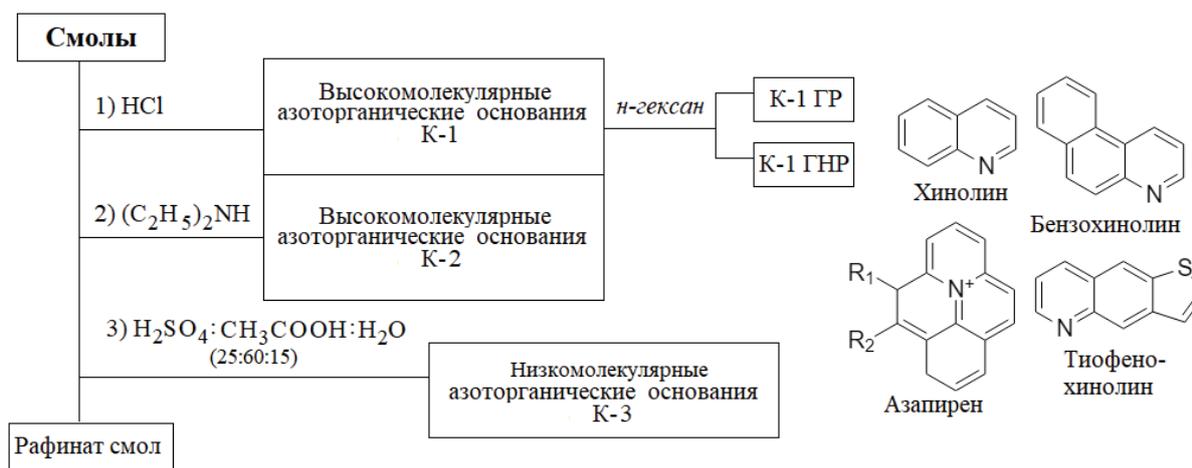


Рисунок 4 – Схема выделения и фракционирования азотистых оснований из смол

Основная часть извлекаемых из смол АО приходится на высокомолекулярные основания К-1, выход которых составляет 10% мас. в пересчете на количество исходных смол. Выход высокомолекулярных АО К-2 и низкомолекулярных АО К-3 значительно меньше и составляет менее 1% мас. Методом хромато-масс-спектрометрии в составе низкомолекулярных АО К-3 идентифицированы С4–С10-хинолины (m/z 185, 199, 213, 227, 241, 255, 269), С2–С5-бензохинолины (m/z 207, 221, 235, 249), С4–С7-азапирены (m/z 259, 273, 287, 301), а также С1–С7-тиофенохинолины (m/z 199, 213, 227, 241, 255, 269, 283). В составе гексанорастворимых высокомолекулярных АО (К-1 ГР) идентифицированы С3–С7-бензохинолины, С4–С8-азапирены, С3–С9-тиофенохинолины.

На основе интенсивности характеристичных полос поглощения в ИК-спектрах были рассчитаны спектральные коэффициенты, характеризующие структурно-групповой состав концентратов АО. *Алифатичность* (Ал) показывает суммарную долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим связям $C=C$ ($D720+1380/D1600$). *Ароматичность* (Ар) отражает долю $C=C$ -связей в ароматических фрагментах по отношению к $C-H$ -связям в алифатических структурах ($D1600/D720+1380$). *Конденсированность* (Кн) показывает долю $C=C$ -связей в ароматических фрагментах по отношению к $C-H$ -связям в ароматических структурах ($D1600/D740+860$). *Окисленность* (Ок) показывает долю карбонильных групп $R-C=O$ (при наличии OH -группы) по отношению к связям $C=C$ в ароматических фрагментах ($D1700/D1600$). Осерненность (Ос1) отражает долю $S=O$ -связей в сульфоксидных фрагментах по отношению к ароматическим $C=C$ -связям ($D1030/D1600$). Сопоставительный анализ состава АО и рафината смол без АО по спектральным показателям и содержанию V и ВП (Таблица 3) показал, что К-1 характеризуется максимальной ароматичностью и конденсированностью, а также максимальным содержанием V и ВП. Рафинат смол отличается минимальной ароматичностью и конденсированностью, но характеризуется повышенной долей карбонильных и сульфоксидных групп. Для К-3 содержание V и ВП в несколько раз меньше по сравнению с К-1 и рафинатом смол.

Таблица 3 – Характеристика концентратов азоторганических оснований и рафината из смол ТН Смородинского месторождения

Объект	Ал	Ар	Кн	Ок	Ос1	Содержание	
						V, % мас.	ВП, мг/100г
К-1	1,38	0,61	1,36	0,43	0,55	0,26	516,3
К-3	1,32	0,59	1,20	0,67	0,74	0,03	62,3
Рафинат смол	2,75	0,29	0,82	0,76	1,16	0,11	337,9

Выделение и сопоставительный анализ концентрата кислородсодержащих соединений (КС) из смол проводилось на примере двух ТН Смородинского (скв. №254) и Ашальчинского (скв. №232) месторождений с различным содержанием ванадия. Метод выделения КС основан на обработке раствора смол в бензоле водным раствором гидроксида калия с последующим подкислением полученного экстракта серной кислотой и экстракцией нерастворимых в воде кислородсодержащих органических соединений петролевым эфиром 40–70. В результате получены концентрат КС и остаток после обработки смол водным раствором гидроксида калия. Выход КС из смол ТН Смородинского месторождения (0,3% мас.) с более высоким содержанием ванадия существенно меньше, по сравнению со смолами ТН Ашальчинского месторождения (2,5% мас.).

В ИК-Фурье спектрах КС, наряду с полосами поглощения алифатических и ароматических структур, присутствуют полосы поглощения карбоксильных групп в области $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$; --C=O групп внутрикомплексных соединений, дикетонов, кетоэфиров при $1630\text{--}1638\text{ см}^{-1}$; поглощение эфирных связей в области 1170 см^{-1} . Также, по сравнению с исходными смолами, имеется очень сильная полоса поглощения свободных и ассоциированных гидроксильных групп в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 5).

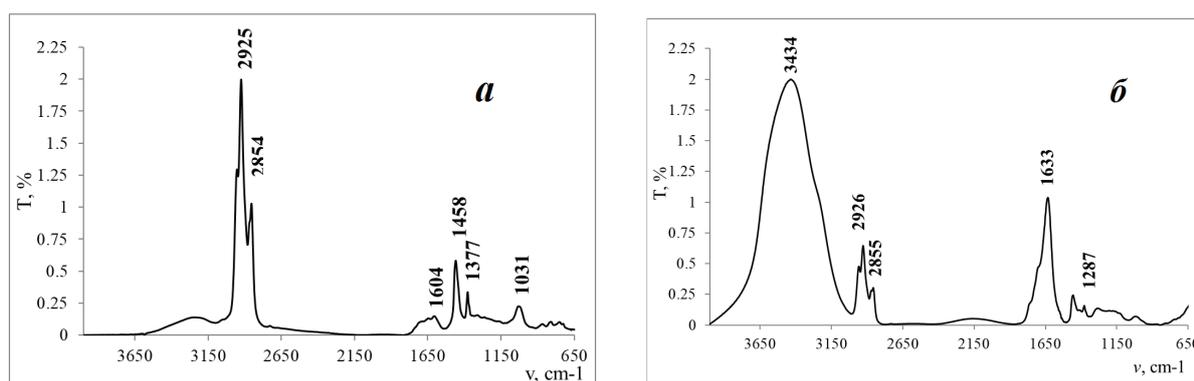


Рисунок 5 – ИК Фурье спектры исходных смол (а) и КС (б) ТН Ашальчинского месторождения

Анализ структурно-группового состава с использованием спектральных коэффициентов показал, что концентраты КС по сравнению с исходными смолами исследуемых ТН отличаются повышенной ароматичностью, конденсированностью и окисленностью (Таблица 4).

Таблица 4 – Характеристика смол и концентратов кислородсодержащих соединений из смол ТН различных месторождений

Объект	Ал	Ар	Кн	Ок	Ос1
Смородинское месторождение					
Смолы	1,47	0,46	0,91	0,54	0,13
КС	0,67	1,24	3,05	0,79	0,22
Ашальчинское месторождение					
Смолы	1,71	0,45	0,93	0,91	1,44
КС	0,47	1,55	3,39	1,36	0,63

Выделение и сопоставительный анализ концентрата серосодержащих соединений из смол проводилось также на примере двух ТН Смородинского (скв. №254) и Ашальчинского месторождений. Процедура концентрирования серосодержащих соединений осуществлялась аналогично методике Института химии нефти СО РАН, применяемой для нефтей и деасфальтизатов. Процедура основана на жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном 5% NiCl₂, где в качестве элюентов использовался бензол и затем смесь этанол-хлороформ (1:1 по объему). В результате из смол получены ароматическая (АФ) и полярная (ПФ) фракции, соотношение которых различалось для выбранных объектов. Так, в случае ТН Смородинского месторождения основная доля представлена АФ (81,5% мас.), а для ТН Ашальчинского месторождения, наоборот, доля АФ существенно меньше (30,6% мас.). Сопоставительный анализ структурно-группового состава полученных фракций смол проведен на основе спектральных коэффициентов по ИК спектрам с дополнительным использованием коэффициента Ос2, который отражает долю S=O-связей в сульфонатных фрагментах по отношению к ароматическим C=C-связям (D1160/D1600) (Таблица 5).

Таблица 5 – Характеристика фракций серосодержащих соединений из смол ТН

Объект	Ал	Ар	Кн	Ок	Ос1	Ос2	Содержание		
							V, % мас.	ВП, мг/100 г	S, % мас.
Смородинское месторождение									
АФ	0,70	1,27	1,38	0,45	0,60	0,30	0,14	3971	2,3
ПФ	2,08	0,49	0,90	0,88	0,81	0,81	0,09	739	5,5
Ашальчинское месторождение									
АФ	1,00	0,56	1,07	0,81	0,51	0,31	0,056	2489	1,9
ПФ	2,00	0,39	0,81	1,40	1,60	1,90	0,037	539	4,8

В результате показано, что в ПФ наблюдается концентрирование серосодержащих соединений, где наряду с повышенным содержанием серы отмечается и максимальное содержание C=O и S=O-связей в сульфоксидных и сульфонатных группах. Фракция АФ из смол характеризуется повышенной ароматичностью и конденсированностью, а также более высоким содержанием V и ВП.

В главе 4 изучены варианты концентрирования и извлечения ВП из смол на примере двух ТН Смородинского (скв. №254) и Ашальчинского (скв. №232) месторождений с различным содержанием ванадия. Сопоставительный анализ экстракционного концентрирования ВП различными полярными растворителями (ацетон, изопропанол, ацетонитрил и ДМФА) проводился на примере смол и их фракций (бензольные R1, и спирто-бензольные R2). Максимальный выход экстракта отмечался при использовании ДМФА в качестве экстрагента, а минимальный – при использовании ацетонитрила (Рисунок 6).

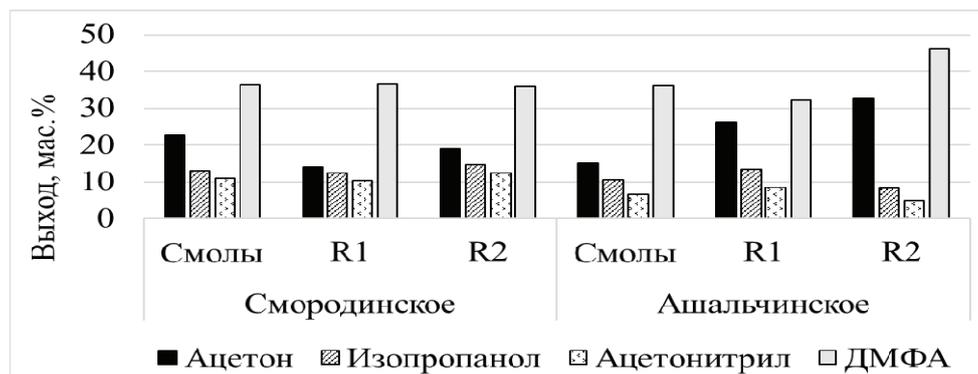


Рисунок 6 – Выход экстрактов из смол и их фракций (R1) и (R2) для ТН различных месторождений

В результате сопоставительного анализа распределения V между экстрактами и остатками из смол и их фракций выявлено, что в большинстве случаев V концентрируется в составе остатков из смол (47,9–97,4 % мас.). Основная доля ВП в случае использования ацетонитрила, ацетона и изопропанола в качестве экстрагента также концентрируется в составе остатков из смол (57,8–94,0 % мас.). Максимальная доля ВП из смол и фракций смол достигается при использовании ДМФА в качестве экстрагента (57,8–91,2 % мас.), поэтому дальнейшие исследования проводили с ДМФА экстрактом.

Принципиально другой подход к выделению ВП из нефтяных объектов основан на способности металлопорфиринов взаимодействовать с электрофильными аддендами и образовывать нерастворимые в углеводородных системах молекулярные комплексы. В качестве комплексообразователя используются галогениды различных металлов: $NiCl_2$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $FeCl_3$. Центрами локализации связи ионов металла с органической матрицей в получаемых комплексах можно считать фрагменты молекул, которые содержат гетероатомы, свободные стабильные радикалы и ванадий (IV).

Для оценки степени концентрирования ВП методом комплексообразования в различных условиях в качестве исходного объекта был исследован ДМФА экстракт из смол ТН Смородинского месторождения (скв. №254). Метод основан на разбавлении алифатическими углеводородами смеси раствора образца в бензоле с раствором галогенида металла в одном из полярных растворителей (этанол или ДМФА) в количестве, соответствующем мольному соотношению соль–N в ДМФА экстракте смол (рассчитанное по данным

элементного анализа) 1:1 или 2:1. В результате, после очистки от NiCl_2 смесью хлороформа с водой получают фильтрат (Ф) и осадок (О).

Распределение ВП в фильтрате и осадке в отсутствие комплексообразователя оценивалось при 25 °С (Таблица 6). Для предварительного контроля над чистотой фильтрата был введен коэффициент (К), характеризующий степень чистоты ВП от примесей гетероатомных непорфириновых структур. Коэффициент К рассчитывался, исходя из полученного спектра, как соотношение интенсивности полосы поглощения в области 280–350 нм (полосы поглощения гетероатомных структур) к 409 ± 2 нм (полоса Co^{2+} порфиринов) за вычетом фонового поглощения. Чем ниже К, тем меньше содержание соэкстрагированных гетероатомных соединений в концентрате ВП.

Таблица 6 – Результаты экстракции с этанолом и ДМФА в отсутствие комплексообразователя

Растворитель	Выход фильтрата, % мас.	Содержание ВП, мг/100г		Доля ВП в фильтрате, % мас.	К
		Остаток	Фильтрат		
Этанол	92,8	569,2	936,4	95,5	1,73
ДМФА	89,3	668,8	814,0	90,8	1,91

В результате показано, что в отсутствие комплексообразователя основная доля ВП извлекается в фильтрат. Проведение серии экспериментов с комплексообразователем NiCl_2 в различных условиях позволило определить оптимальные параметры процесса получения концентрата ВП с минимальной долей соэкстрагированных гетероатомных соединений. При различных температурах эффективное концентрирование ВП из ДМФА экстракта смол с помощью NiCl_2 наблюдается при использовании этанола в качестве растворителя (доля ВП в фильтрате 92,0–98,4 % мас.) (Таблица 7).

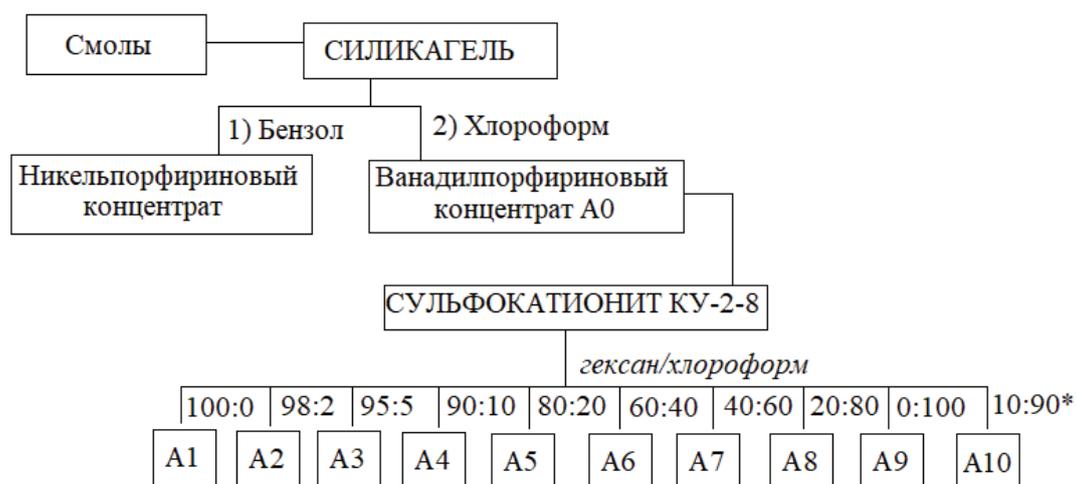
Установлено, что по сравнению с «холостым опытом» при взаимодействии гетероатомных компонентов исследуемого объекта с комплексообразователем коэффициент К в фильтратах ниже. Выход фильтратов в присутствии NiCl_2 выше 86% мас. при различных условиях. В результате проведенных исследований наблюдается, что наименьшее значение коэффициента К характерно для остатков. С учетом коэффициента К предпочтительными условиями для концентрирования ВП из изучаемого ДМФА экстракта смол с помощью NiCl_2 являются использование этанола в качестве растворителя соли при температуре 25°С.

Одним из вариантов очистки концентратов ВП от соэкстрагированных гетероатомных соединений является колоночная хроматография с сульфокатионитом как твердой фазой. Сущность процесса хроматографической очистки в данном случае основана на способности полярных компонентов с гетероатомными сера-, кислород- и азотсодержащими группами взаимодействовать с сульфогруппами катионита. В результате гетероатомные соединения удерживаются в колонке, в то время как ВП не взаимодействуют с кислотными центрами катионита, поскольку атомы азота в их составе

хелатированы ванадием. Ранее подобных работ не проводилось, поэтому основной задачей являлось выявление оптимальных условий хроматографии-рования для получения фракций с максимальным количеством ВП и минимальным содержанием примесей. На первом этапе проведено градиентное элюирование концентрата ВП (А0) со ступенчатым повышением полярности элюента, в ходе которого были получены фракции А1–А10 (Рисунок 7).

Таблица 7 – Результаты получения концентратов ВП из ДМФА экстракта смол в присутствии комплексообразователя в этаноле и ДМФА

Растворитель	Отношение NiCl ₂ : N (моль:моль)	Выход фильтрата, % мас.	Содержание ВП в фильтрате, мг/100 г	Доля ВП в Ф, % мас.	К	
					О	Ф
Т = 6 °С						
Этанол	1:1	97,7	1230,5	98,3	1,13	1,33
	2:1	93,3	1151,3	93,5	1,20	1,27
ДМФА	1:1	95,4	1097,5	98,5	1,15	1,36
	2:1	92,1	930,3	98,0	1,33	1,31
Т = 25 °С						
Этанол	1:1	94,6	1165,4	98,4	1,10	1,29
	2:1	92,7	1380,6	96,6	1,22	1,27
ДМФА	1:1	90,0	866,2	95,1	1,26	1,38
	2:1	88,7	941,4	97,7	1,33	1,34
Т _{кип} = 78 °С						
Этанол	1:1	91,9	1231,2	94,6	0,82	1,31
Этанол	2:1	89,8	1206,8	92,0	0,87	1,30
Т _{кип} = 153 °С						
ДМФА	1:1	89,1	839,2	86,4	0,88	1,49
	2:1	86,4	1177,8	88,7	0,89	1,49



* - 10% раствор изопропанола в хлороформе

Рисунок 7 – Схема получения ванадилпорфиринового концентрата из смол и его фракционирования методом градиентного элюирования через сульфокатионит

Ванадилпорфириновый концентрат А0 из смол получен путем их адсорбционно-хроматографического разделения на силикагеле. В качестве сульфокатионита использовался предварительно измельченный в порошок сульфокатионит КУ-2-8 (аналог Amberlite IR120), представляющий собой сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола.

Для оценки распределения ВП по фракциям анализировались спектры поглощения в УФ- и видимой областях (Рисунок 8). Полученные фракции можно разделить на две основные группы: А1–А4, содержащие наименьшее количество примесей и А5–А10, в которых полосы поглощения от примесей (~300 нм) превышают интенсивность полосы Сорэ (409±2 нм). Каждый спектр поглощения в видимой и УФ-области обрабатывали в программе MS Excel 2010. Суммирование высот полос Сорэ у фракций А1–А4 и фракций А5–А10 позволяет сделать вывод о том, что на фракции А1–А4 приходится примерно 65% ВП, а остальное – на фракции А5–А10.

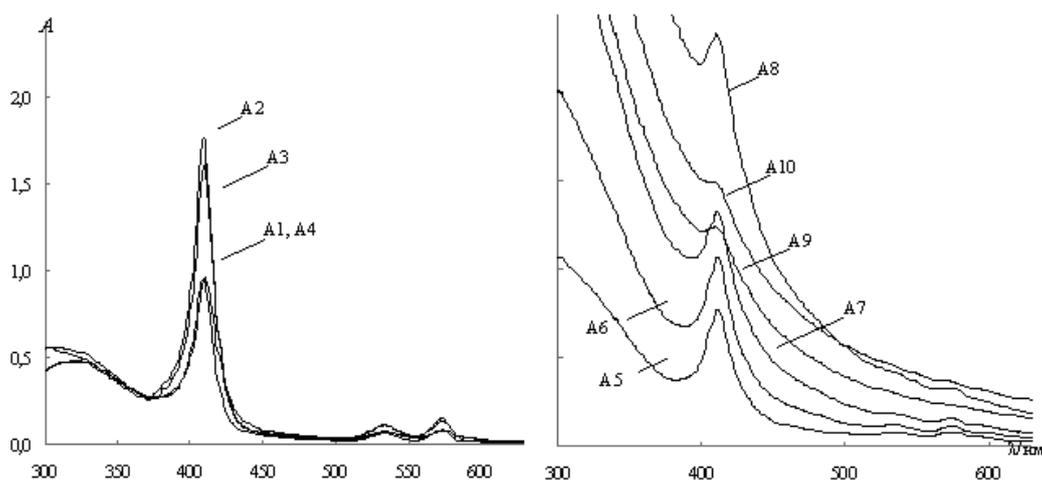


Рисунок 8 – Спектры поглощения в видимой и УФ-областях фракций, полученных в результате градиентного элюирования ванадилпорфиринового концентрата

В результате выявленных особенностей распределения ВП по фракциям, был предложен экспрессный способ извлечения ВП из первичного концентрата с сохранением максимальной чистоты порфириновых фракций. В качестве усовершенствованной методики концентрирования ВП проведено три стадии градиентного элюирования: 10% раствором хлороформа в гексане (фракция В1), чистым хлороформом (фракция В2) и 10% раствором изопропанола в хлороформе (фракция В3), что позволяет существенно ускорить процесс и сократить расход растворителей.

В ходе извлечения ВП по усовершенствованной методике были получены фракции В1-В3, окраска которых различима уже без предварительного упаривания растворителя и меняется от пурпурной к желтой и желто-коричневой. Несмотря на некоторое изменение условий хроматографирования, количественное распределение ВП по фракциям, рассчитанное по спектрам их поглощения, сохранилось практически неизменным: 66% для первой фракции и 34% для суммы двух остальных.

В этом отношении полученный результат является принципиально новым, поскольку до настоящего времени в публикациях отсутствуют сведения об аналогичных экспериментальных методах, позволяющих осуществлять двухстадийное концентрирование почти 70% ВП такой высокой спектральной чистоты из нефтяного объекта. Спектры полученных таким образом фракций В1, В2 и В3 приведены на Рисунке 9.

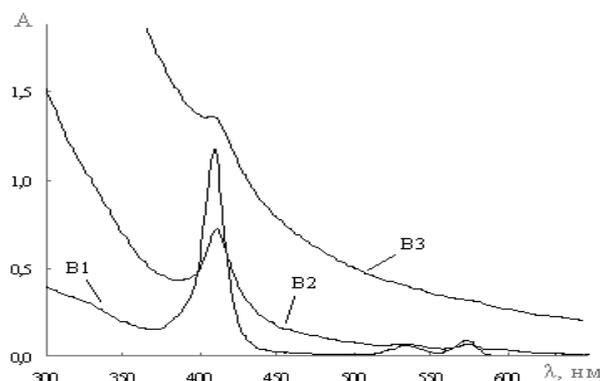


Рисунок 9 – Спектры поглощения фракций, полученных в результате градиентного элюирования ванадилпорфиринового концентрата по оптимизированной методике

Достигнутая степень очистки ВП позволила зарегистрировать MALDI-TOF масс-спектр фракции В1 с использованием *n*-нитроанилина в качестве матрицы (Рисунок 10).

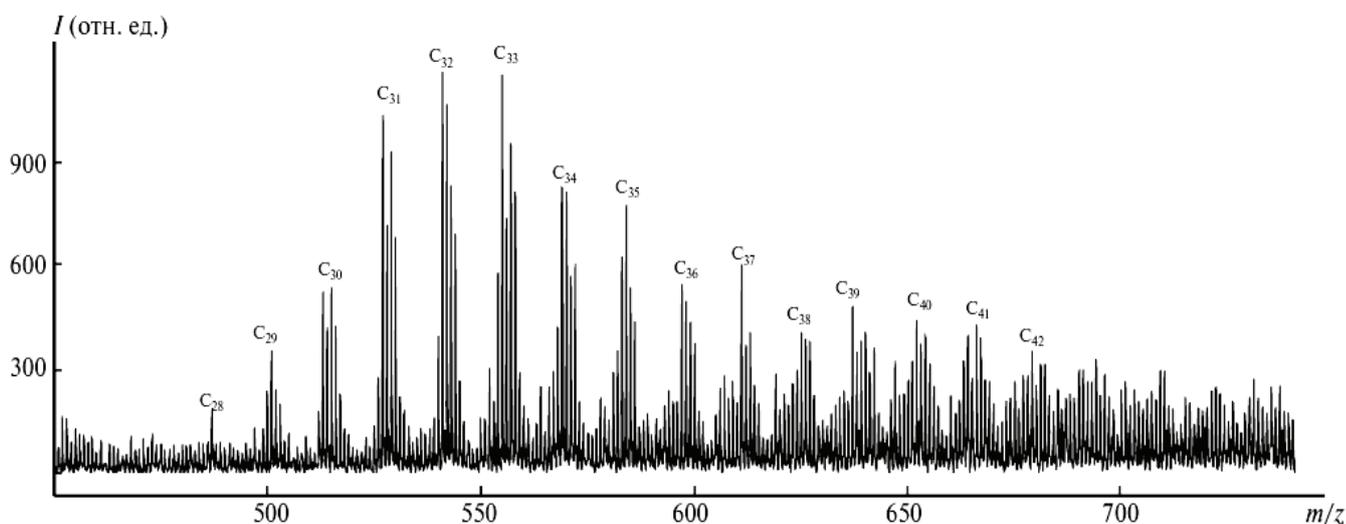


Рисунок 10 – MALDI-TOF масс-спектр фракции В1

В полученном масс-спектре фракции В1 идентифицированы пики гомологов С28-С42 двух наиболее распространенных типов нефтяных ВП: этио- и ДФЭП. Для обоих типов максимальное содержание приходится на гомолог С33 ($m/z = 557,18$ и $555,14$ [M]⁺ для этио- и ДФЭП-типа, соответственно), структура которого представлена на Рисунке 11. Также показано, что доля ВП этио-типа немного меньше по сравнению с ВП ДФЭП-типа ($\Sigma\text{ДФЭП}/\Sigma\text{ЭТИО} = 1,18$). Заметное усложнение спектра в области более высоких масс, по всей видимости, обусловлено присутствием примесей.

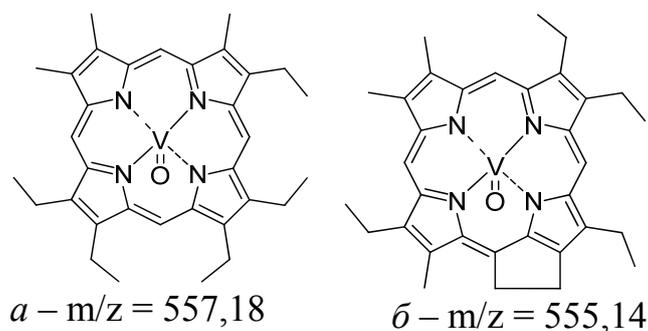


Рисунок 11 – Предполагаемая структура
гомолога С33 ВП этио- (а) и ДФЭП- (б) типа

Таким образом, впервые обоснована возможность извлечения высокочистых ВП из смол тяжелой нефти путем последовательного экстракционного концентрирования и адсорбционно-хроматографической очистки с использованием сульфокатионита на основе КУ-2-8. В дальнейшем это позволит расширить возможности анализа структуры и свойств нефтяных металлопорфиринов физико-химическими методами исследования, а также может послужить основой для разработки промышленных способов получения концентратов порфиринов из нефтяного сырья.

В главе 5 рассмотрена оценка влияния гетероатомных компонентов смол на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов. Изучение смол в качестве природных стабилизаторов асфальтенов проводилось на примере ТН Смородинского (скв. №254) и Ашальчинского (скв. №232) месторождения. В качестве ингибиторов осаждения асфальтенов использовали смолы, выделенные из нефтей по общепринятой методике, а также концентраты смол в виде тяжелого остатка деасфальтизата (ТОД) после отгонки фракций до 500 °С (Таблица 8). Выход ТОД составляет 31–39,5 % мас., что немного больше содержания смол.

Таблица 8 – Содержание V и ВП в смолах, ТОД и соответствующих экстрактах

Объект		Месторождение			
		Смородинское		Ашальчинское	
		Содержание			
		V, % мас.	ВП, мг/100 г	V, % мас.	ВП, мг/100 г
Смолы		0,140	350,9	0,043	142,4
ТОД		0,062	119,6	0,022	31,1
Экстракты смол					
Растворитель	Ацетон	0,130	691,2	0,036	160,8
	Изопропанол	0,098	490,7	0,021	150,6
	ДМФА	0,158	790,8	0,047	219,5
Экстракты ТОД					
Растворитель	Ацетон	0,059	499,1	0,017	61,7
	Изопропанол	0,038	293,8	0,009	43,1
	ДМФА	0,074	588,8	0,034	92,0

При сравнительном анализе состава смол и ТОД установлено, что содержание V в них соответственно для каждой ТН различается примерно в 2 раза (Таблица 8). Содержание ВП в ТОД ниже в 2,5 и 4,5 раза, чем в смолах (для ТН Смородинского и Ашальчинского месторождений соответственно). Одновременно с экстрактами из смол (Рисунок 6) выделены и анализированы на содержание V и ВП экстракты из ТОД для ТН. Содержание V и ВП в экстрактах из смол выше, чем в экстрактах из ТОД для каждой ТН. Содержание V и ВП для экстрактов из смол и ТОД для ТН Смородинского месторождения выше, чем для ТН Ашальчинского месторождения. Максимальное содержание V и ВП наблюдается для ДМФА экстрактов всех ТН.

Было проведено исследование влияния смол и ТОД на осаждение асфальтенов на основе анализа изменения оптической плотности (коэффициента светопоглощения – $K_{сп}$) нефти при разбавлении *n*-гептаном. В данном случае при определенном соотношении растворителя-осадителя *n*-гептана (40:1) происходит коллоидная дестабилизация нефти и осаждение асфальтенов. В результате наблюдается определенное снижение оптической плотности, что дает возможность оценивать количество осадка асфальтенов при разбавлении нефти *n*-гептаном, и соответственно, эффективность различных веществ, влияющих на этот процесс. Результаты сравнения стабилизирующих свойств смол, ТОД и экстрактов, выделенных из них, представлены на Рисунке 12.

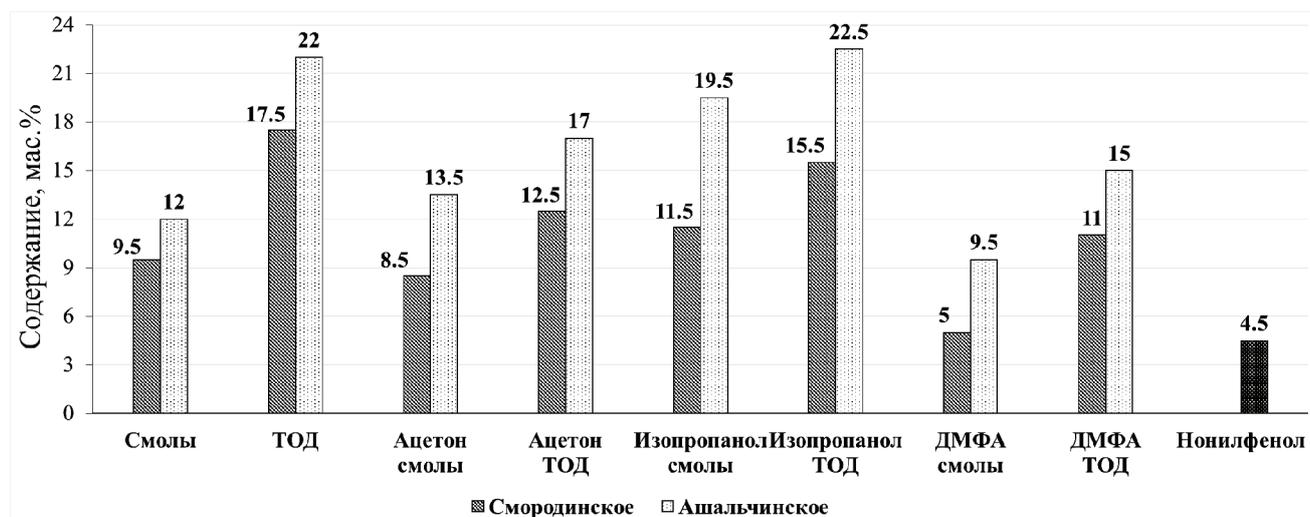


Рисунок 12 – Результаты определения минимальных количеств ингибиторов осаждения асфальтенов

Анализ полученных результатов показал, что повышенное содержание V и ВП в составе нефтяных смол, ТОД и экстрактов из них является необходимым условием для эффективности процессов ингибирования осаждения асфальтенов. Так, ДМФА экстракт из смол показал сопоставимый результат по эффективности процесса ингибирования осаждения асфальтенов с синтетическим нонилфенолом.

Для выявления особенностей осаждения асфальтенов также может использоваться анализ кинетики их флокуляции в системе растворитель-осадитель. Данный метод, благодаря возможности создания различных

модельных систем, позволяет получить дополнительную информацию о стабильности асфальтенов и протестировать различные вещества в качестве ингибиторов их осаждения.

В результате экспериментов на спектрофотометре ПЭ-5400 оценено изменение оптической плотности в кинетическом режиме для раствора асфальтенов Ашальчинского месторождения в системе осадитель/растворитель с добавками концентратов N- и S-содержащих компонентов. Регистрация проводилась от начала флокуляции асфальтенов (дестабилизации системы) и до седиментации асфальтенов (равновесное состояние). В качестве добавок для ингибирования осаждения асфальтенов оценивались различные фракции смол: азоторганических оснований (АО) (высокомолекулярные АО – К-1, низкомолекулярные АО – К-3 и рафинат смол после выделения АО), а также S-содержащих (АФ и ПФ). Динамика изменения оптической плотности при 610 нм толуольных растворов асфальтенов (2 г/л) без/с добавками смол и выделенных фракций из смол с концентрацией 3 г/л при разбавлении *n*-гептаном (*n*-гептан/толуол = 1,9) в течение 3600 с представлена на Рисунке 13.

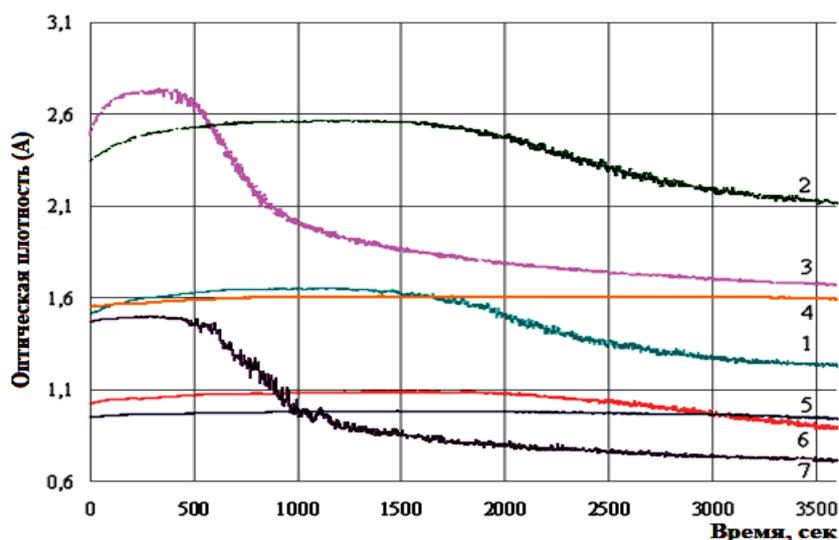


Рисунок 13 – Динамика изменения оптической плотности растворов асфальтенов (2 г/л) в толуоле после добавления *n*-гептана без добавок (1) и с добавлением концентратов N- и S-содержащих компонентов в *n*-гептане (3 г/л): АФ (2), ПФ (3), К-1 (4), смолы R₀ (5), рафинат смол без АО (6), К-3 (7)

В результате показано, что с увеличением содержания основного азота, ванадия и ВП в составе концентратов N-содержащих компонентов повышается их активность по ингибированию осаждения асфальтенов. Для фракции высокомолекулярных АО (К-1) выявлена максимальная эффективность по ингибированию осаждения асфальтенов, которая превосходит исходные нефтяные смолы. Также на примере фракций смол с различной долей S-содержащих компонентов обнаружено, что с увеличением в их составе содержания ванадия и ВП эффективность ингибирования осаждения асфальтенов возрастает. При этом увеличение содержания С=О и S=О групп во фракциях смол не влияет на их активность по ингибированию осаждения асфальтенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые на примере 27 месторождений тяжелых нефтей в пермских и карбоновых отложениях показано, что с ростом содержания ванадия в нефтях содержание данного металла в смолах пропорционально увеличивается. Содержание ванадия в смолах нефтей карбоновых отложений выше в 1,5–3,0 раза по сравнению с исходными нефтями, и, соответственно, в 1,1–1,9 раза в смолах нефтей пермских отложений. Высокое содержание ванадия в смолах нефтей карбоновых отложений по сравнению с пермскими связано с более высокой долей бензолных фракций смол и более высоким содержанием ванадия в них.
2. В результате сопоставительного анализа продуктов после хроматографического и экстракционного фракционирования смол показано, что ванадий и ванадилпорфирины концентрируются в составе бензолных смол, которые характеризуются пониженным содержанием ароматических и кислородсодержащих структур. Максимальная доля ванадилпорфиринов в экстрактах из бензолных смол достигается при использовании N,N-диметилформамида в качестве экстрагента – 57,8–84,6 % от их потенциального содержания в исходных смолах.
3. Впервые по спектральным коэффициентам на основе ИК-спектров выявлены особенности структурно-группового состава концентратов гетероатомных (N, S, O) соединений из смол тяжелых нефтей с повышенным содержанием ванадия. Концентраты азоторганических оснований в виде алкил- и нафтенпроизводных хинолина, бензохинолина, азапирена, а также тиофенохинолина характеризуются пониженной долей карбонильных и сульфо-групп. В концентратах кислородсодержащих соединений из смол отмечается максимально высокая ароматичность и конденсированность, которые в случае концентратов полярных серосодержащих соединений имеют наименьшие значения.
4. Впервые из смол тяжелых нефтей путем трехстадийного экстракционно-хроматографического концентрирования с использованием модифицированного сульфокатионита КУ-2-8 на финальной стадии очистки обоснована возможность получения спектрально чистых ванадилпорфиринов, которые представлены гомологами C₂₈-C₄₂ этио- и дезоксофиллоэритроэтио-типов с суммарным содержанием более 95% мас.
5. В результате сопоставительного анализа различных фракций смол тяжелых нефтей выявлено стабилизирующее влияние экстрактов ванадилпорфиринов и концентратов азоторганических оснований на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов. Показано, что с увеличением содержания основного азота, ванадия и ванадилпорфиринов в составе фракций смол повышается их активность в качестве ингибиторов осаждения асфальтенов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 27 научных трудах, в том числе: *14 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus:*

1. Yakubov, M.R. Inhibition of asphaltene precipitation by resins with various content of vanadyl porphyrins / M.R. Yakubov, G.R. Abilova, K.O. Sinyashin, D.V. Milordov, E.G. Tazeeva, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, P.I. Gryaznov, N.A. Mironov, Y.Y. Borisova // *Energy & Fuels*.– 2016.– V.30.– P. 8997-9002.

2. Yakubov, M.R. Differentiation of heavy oils according to the vanadium and nickel content in asphaltenes and resins / M.R. Yakubov, K.O. Sinyashin, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, P.I. Gryaznov, N.A. Mironov, Yu.Yu. Borisova // *Petroleum Chemistry*.– 2017.– V.57, №10.– Pp.849-854.
3. Mironov, N.A. Chromatographic isolation of vanadyl porphyrins from heavy oil resins / N.A. Mironov, K.O. Sinyashin, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, P.I. Gryaznov, Y.Y. Borisova, M.R. Yakubov // *Russian Chemical Bulletin*.– 2017.– V.66, I.8.– Pp.1450-1455.
4. Mironov, N.A. Chromatographic isolation of petroleum vanadyl porphyrins using sulfocationites as sorbents / N.A. Mironov, G.R. Abilova, K.O. Sinyashin, P.I. Gryaznov, Y.Y. Borisova, D.V. Milordov, E.G. Tazeeva, S.G. Yakubova, D.N. Borisov, M.R. Yakubov // *Energy & Fuels*.– 2018.– V.32, I.1.– Pp.161-168.
5. Yakubova, S.G. Relationship of light absorption and vanadium content in asphaltenes and resins of heavy oils / S.G. Yakubova, E.G. Tazeeva, G.R. Abilova, D.V. Milordov, M.R. Yakubov // *Petroleum Science and Technology*.– 2018.– V.36, №20.– Pp.1657-1662.
6. Yakubova, S.G. Distribution of vanadium and vanadyl porphyrins during fractionation of resins of heavy sulfurous oils / S.G. Yakubova, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, Y.Y. Borisova, D.V. Milordov, N.A. Mironov, P.I. Gryaznov, M.R. Yakubov // *Petroleum Science and Technology*.– 2018.– V.36, I.16.– Pp.1319-1324.
7. Yakubova, S.G. Vanadium and nickel distribution in resin fractions of high-sulfur heavy oils / S.G. Yakubova, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, Y.Y. Borisova, M.R. Yakubov // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*.– 2018.– V.53, №6.– Pp.862-868.
8. Mironov, N.A. Comparative study of resins and asphaltenes of heavy oils as sources for obtaining pure vanadyl porphyrins by the sulfocationite-based chromatographic method / N.A. Mironov, G.R. Abilova, Y.Y. Borisova, E.G. Tazeeva, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, M.R. Yakubov // *Energy & Fuels*.– 2018.– V.32, №12.– Pp.12435-12446.
9. Mironov, N.A. Methods for studying petroleum porphyrins (Review) / D.V. Milordov, G.R. Abilova, S.G. Yakubova, M.R. Yakubov // *Petroleum Chemistry*.– 2019.– V.59, №10.– Pp.1077-1091.
10. Yakubov, M.R. Composition and properties of heavy oil resins / M.R. Yakubov, G.R. Abilova, S.G. Yakubova, N.A. Mironov. // *Petroleum Chemistry*.– 2020.– V.60, №6.– Pp.637-647.
11. Mironov, N.A. Preparative-scale purification of petroleum vanadyl porphyrins by sulfuric acid loaded macroporous silica / N.A. Mironov, D.V. Milordov, G.R. Abilova, E.G. Tazeeva, S.G. Yakubova, M.R. Yakubov // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.– 2019.– V.24, №4.– Pp.528-537.
12. Mironov, N.A. Influence of the composition of the sulfuric acid cation exchanger on the efficiency of chromatographic purification of petroleum vanadyl porphyrins / N.A. Mironov, D.V. Milordov, E.G. Tazeeva, G.R. Abilova, D.I. Tazeev, V.I. Morozov, S.G. Yakubova, M.R. Yakubov // *Russian Journal of Applied Chemistry*.– 2020.– V.93.– №6.– Pp.888-896.
13. Milordov, D.V. Content and types of vanadyl porphyrins in asphaltenes and resins of heavy oils from various productive complexes / D.V. Milordov, I.P. Kosachev, K.O. Sinyashin, G.R. Abilova, M.R. Yakubov // 17th International multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017.– Albena, Bulgaria, 2017.– V.17, I.11.– Pp.109-115.
14. Borisova, Yu.Yu. Role of vanadylporphyrins in the flocculation and sedimentation of asphaltenes of heavy oils with high vanadium content / Yu.Yu. Borisova, E.G. Tazeeva, N.A. Mironov, D.N. Borisov, S.G. Yakubova, G.R. Abilova, K.O. Sinyashin, M.R. Yakubov // *Energy & Fuels*. - 2017. - V. 31. - №12. - P. 13382-13391.

4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Министерства науки и высшего образования РФ:

15. Якубов, М.Р. Исследование флокуляции и осаждения асфальтенов тяжелых нефтей УФ-спектрофотометрическим кинетическим анализом / М.Р. Якубов, Д.Н. Борисов, С.Г. Якубова, Г.Р. Абилова, Д.В. Милордов // *Нефтяная провинция*.– 2016.– №2.– С. 80-97.

16. Абилова, Г.Р. Содержание и соотношение ванадия и никеля в смолах тяжелых нефтей / Г.Р. Абилова, К.О. Синяшин, Э.Г. Тазеева, Ю.Ю. Борисова, Д.В. Милордов, С.Г. Якубова, М.Р. Якубов // Нефтегазохимия.– 2017.– №2.– С. 13-16.
 17. Якубов, М.Р. Ванадий и никель в асфальтенах и смолах тяжелых нефтей Волго-Уральской НГП / М.Р. Якубов, Г.Р. Абилова, К.О. Синяшин, Д.В. Милордов, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Ю.Ю. Борисова, Н.А. Миронов, Д.Н. Борисов, Грязнов П.И. // Нефтяная провинция.– 2017.– №2 (10).– С. 53-70.
 18. Якубова, С.Г. Особенности состава асфальтенов и смол высоковязкой и сверхвязкой нефтей месторождений Татарстана / С.Г. Якубова, Г.Р. Абилова, Э.Г. Тазеева, К.О. Синяшин, Д.В. Милордов, Д.Н. Борисов, П.И. Грязнов, Н.А. Миронов, Ю.Ю. Борисова, М.Р. Якубов // Нефтяная провинция.– 2017.– №2 (12).– С. 31-55.
- 9 работ в материалах международных и всероссийских конференций:***
19. Abilova, G.R. Effect of natural amphiphiles in resins on asphaltene stability / G.R. Abilova, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, E.G. Tazeeva, M.R. Yakubov // SPE Russian Petroleum Technology Conference held in Moscow, Russia, 15–17 October 2018.– 191550-18RPTC-MS SPE Conference Paper.– 2018.
 20. Абилова, Г.Р. Методический подход для оценки эффективности ингибиторов осаждения асфальтенов / Г.Р. Абилова, М.Р. Якубов // Матер. Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых «Энергия молодежи для нефтегазовой индустрии», приуроченной к 60-летию высшего нефтегазового образования в Республике Татарстан.– Альметьевск: Альметьевский гос. нефт. ин-т, 2016.– С.65-66.
 21. Абилова, Г.Р. Ванадий и никель в асфальтенах и смолах тяжелых нефтей / Г.Р. Абилова, К.О. Синяшин, Э.Г. Тазеева // Тез. докл. 71 Междунар. молодежной научной конф. «Нефть и газ–2017» (18-20 апреля 2017 г., г. Москва). В 3 т. Т. 2. Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017.– С. 287.
 22. Абилова, Г.Р. Влияние смол с различным содержанием ванадилпорфиринов на устойчивость тяжелых нефтей к осаждению асфальтенов / Г.Р. Абилова, М.Р. Якубов, Э.Г. Тазеева, Ю.Ю. Борисова, Д.В. Милордов, С.Г. Якубова // XII Междунар. конф. молодых ученых по нефтехимии (г. Звенигород).– М.: ИНХС РАН, 2018.– С.117.
 23. Абилова, Г.Р. Азоторганические компоненты смол как ингибиторы процесса осаждения асфальтенов / Г.Р. Абилова, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Д.В. Милордов, Н.Н. Герасимова, М.Р. Якубов // X Междунар. конф. «Химия нефти и газа».– Томск: Издательский Дом ТГУ, 2018.– С.687.
 24. Абилова, Г.Р. Смолы тяжелых нефтей как ингибиторы осаждения асфальтенов в смеси с *n*-алканами / Г.Р. Абилова, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Д.В. Милордов, М.Р. Якубов // Тез. III Междунар. школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века».– Казань, 2018.– С.161.
 25. Абилова, Г.Р. Влияние азот- и серосодержащих соединений в нефтяных смолах на их активность по стабилизации асфальтенов / Г.Р. Абилова, Д.В. Милордов, Э.Г. Тазеева, С.Г. Якубова, М.Р. Якубов // Практические аспекты нефтепромысловой химии: Сб. тез. IX Междунар. научно-практ. конф.– Уфа. Изд БашНИПИнефть, 2019.– С.66-70.
 26. Абилова, Г.Р. Состав и свойства смол тяжелых нефтей / Г.Р. Абилова, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Д.В. Милордов, П.И. Грязнов, Н.А. Миронов, Д.И. Тазеев, М.Р. Якубов // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 4: тез. докл.– Санкт-Петербург, 2019.– С.80.
 27. Абилова, Г.Р. Распределение ванадия и никеля при фракционировании смол тяжелых нефтей диметилформамидом / Г.Р. Абилова, С.Г. Якубова, Э.Г. Тазеева, Д.В. Милордов, Н.А. Миронов, М.Р. Якубов // Химия нефти и газа: Матер. XI Междунар. конф., посвященной 50-летию Института химии нефти СО РАН.– Томск, 2020.– С.146.