

ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. А.Е. АРБУЗОВА – ОБОСОБЛЕННОЕ СТРУКТУРНОЕ  
ПОДРАЗДЕЛЕНИЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
БЮДЖЕТНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ НАУКИ «ФЕДЕРАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР  
«КАЗАНСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»

*На правах рукописи*



**Абилова Гузалия Рашидовна**

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

Специальность 1.4.12. – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
доцент М.Р. Якубов

УФА 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1	
СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ	
(литературный обзор).....	12
1.1 Смолисто-асфальтеновые компоненты ванадиеносных нефтей.....	12
1.2 Ванадий- и никельсодержащие соединения нефтей и их распределение по фракциям и компонентам.....	18
1.3 Состав и структура нефтяных смол.....	25
1.4 Ассоциативное строение высокомолекулярных компонентов нефтяных систем.....	30
1.5 Роль смол в процессах осаждения асфальтенов в нефти.....	36
Выводы по главе 1.....	39
ГЛАВА 2	
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	
2.1 Объекты исследования и реактивы.....	40
2.2 Методики анализа и аппаратура.....	40
2.2.1 Определение плотности нефти.....	40
2.2.2 Определение кинематической вязкости.....	41
2.2.3 Определение компонентного состава.....	41
2.2.4 Определение содержания ванадия.....	42
2.2.5 Определение концентрации металлопорфириновых комплексов.....	43
2.2.6 Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения металлопорфиринов в концентрате методом MALDI-TOF спектрометрии.....	44
2.2.7 Обработка ИК-спектров.....	44
2.2.8 Определение элементного анализа.....	45
2.2.9 Определение коэффициента светопоглощения спектрофотометрическим методом.....	46

2.2.10 Экстракционное выделение концентрата металлопорфиринов полярными растворителями из смол.....	46
2.2.11 Приготовление образцов для спектрофотометрических исследований.....	47
2.2.12 Спектрофотометрическое исследование устойчивости асфальтенов.....	48
2.3 Выделение азоторганических оснований.....	48
2.3.1 Выделение высокомолекулярных оснований.....	49
2.3.2 Выделение низкомолекулярных оснований.....	50
2.3.3 Функциональный анализ.....	50
2.3.4 Определение состава оснований методом хромато-масс-спектрометрии.....	51
2.4 Экстракционное выделение органических кислот.....	51
2.5 Выделение серосодержащих соединений из смол.....	53
2.6 Комплексообразование с солями переходных металлов.....	53
2.7 Очистка ванадилпорфиринов методом фракционирования на сульфокатионите.....	54
Выводы по главе 2.....	54

## ГЛАВА 3

### ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СМОЛАХ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ.....	56
3.1 Содержание ванадия в смолах тяжелых нефтей.....	56
3.2 Распределение ванадия и ванадилпорфиринов при фракционировании смол.....	63
3.3 Структурно-групповой состав и молекулярно-массовое распределение смол и их фракций с различным содержанием ванадия.....	70
3.4 Состав азоторганических оснований из смол тяжелых нефтей.....	75
3.5 Кислородсодержащие соединения из смол.....	84

3.6 Серосодержащие соединения из смол.....	87	
Выводы по главе 3 .....	91	
ГЛАВА 4		
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ		
ИЗ СМОЛ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ.....		92
4.1 Экстракционное извлечение ванадилпорфиринов полярными растворителями из смол и фракций смол тяжелых нефтей.....	93	
4.2 Комплексообразование ДМФА экстрактов из смол с солями переходных металлов.....	102	
4.3 Усовершенствованная методика выделения ванадилпорфиринов методом колоночной хроматографии.....	106	
Выводы по главе 4.....	113	
ГЛАВА 5		
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ СМОЛ		
НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ		
К ОСАЖДЕНИЮ АСФАЛЬТЕНОВ		
С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ.....		114
5.1 Влияние смол и фракций смол на стабилизацию асфальтенов.....	115	
5.2 Динамика флокуляции и осаждения асфальтенов в присутствии концентратов гетеросодержащих (N, S) соединений, выделенных из смол.....	119	
Выводы по главе 5.....	123	
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	124	
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	126	
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127	
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	149	

## ВВЕДЕНИЕ

### **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 деасфальтизаторов. 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

смола 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 солубилизации 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-диметилформаид (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 спектрометрии в полученных образцах позволило косвенно оценить суммарное содержание ванадилпорфиринов, представленных гомологами C<sub>28</sub>-C<sub>42</sub> 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 композиционных 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.

### **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; 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 (ИОФХ) 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» № госрегистрации 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.

### **Личный вклад автора**

Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных, экспериментальная часть работы, анализ и обработка данных физико-химических методов исследования. Также диссертант принимал участие в постановке цели работы и разработке плана исследований, обсуждении результатов и формулировке выводов, подготовке статей и тезисов докладов по теме диссертационной работы.

*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.*

## ГЛАВА 1

### СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

#### 1.1 Смолисто-асфальтеновые компоненты ванадиеносных нефтей

В общем балансе добываемого нефтяного сырья, особенно в ряде регионов с падающей добычей, непрерывно увеличивается доля тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов. Особенностью тяжелых нефтей (ТН) является повышенное содержание смол и асфальтенов. Кроме того, для ТН характерно высокое содержание ванадия и никеля, которое в сумме может достигать 0,1% мас., что сопоставимо с концентрациями металлов в рудном сырье [1-5].

Большинство месторождений металлоносных ТН приурочено к региональным и локальным разломам, которые позволяют миграции металлоносных флюидов или нефтяных залежей [6]. Наиболее измененные нефти встречаются в зонах активного водообмена, на водонефтяных контактах (ВНК) и на относительно небольших глубинах. Чаще всего, скопления ванадиеносных нефтей расположены в районах распространения (в настоящее время или геологическом прошлом) инфильтрационных пресных либо маломинерализованных вод гидрокарбонатно-натриевого, и реже, сульфатно-натриевого типа. В нефтях в зонах ВНК содержание смол и асфальтенов значительно возрастает. Данные компоненты нефти относятся к потенциально сорбционным компонентам, которые способны сорбировать ванадий и, частично, железо из вод. Поэтому в ТН в зоне ВНК отмечается увеличение содержания этих элементов и заметный рост соотношения V/Ni. Кроме того, в непосредственной близости от месторождений ванадиеносных нефтей, прежде всего в областях питания инфильтрационных (маломинерализованных) пресных вод наблюдаются выходы ванадиеносных пород или ванадийсодержащих рудных скоплений [7].

Образование тяжелых, высоковязких нефтей связано с процессами современного или древнего гипергенеза, при которых в результате

биохимического или химического окисления происходят процессы физического выветривания, неорганического окисления, вымывания водами (промыывания), биодеградаци и осернения нефтей [8-10]. Под действием перечисленных процессов изменяются не только углеводородный состав нефтей и их физико-химические свойства, но и содержание металлов и их соотношения. В результате вторичных изменений нефтей при восходящей миграции флюидов в зоне гипергенеза сформированы гигантские и крупнейшие месторождения ТН и природных битумов (ПБ) в Западно-Канадском (месторождения Пис-Ривер, Колд-Лейк, Вабаска и др.), Восточно-Венесуэльском (месторождения Офисина, Тембладор, Герро-Негро и др.), Западно-Венесуэльском (месторождения Мара, Тиа-Хуана, Бочакеро и др.) НГБ, а также значительное число месторождений в ряде бассейнов США, в Волго-Уральском, Тимано-Печорском НГБ, на Бузачинском своде Республики Казахстан и в других регионах [11]. Мировые запасы ванадия в ТН и битумах составляет примерно 125 млн т, а извлекаемые с нефтью – около 20 млн т [12, 13].

Волго-Уральский НГБ является одним из старейших нефтедобывающих регионов России. Центральное положение в его границах занимает Татарстан, на территории которого разведаны крупнейшие нефтяные месторождения региона [14, 15]. Для Волго-Уральского НГБ месторождения ТН с повышенным содержанием ванадия тектонически приурочены к восточному борту Мелекесской впадины и западному склону Южно-Татарского свода (Республика Татарстан, Самарская и Ульяновская области). Подавляющее большинство залежей ТН приурочено к коллекторам палеозойского (пермь, карбон) возраста [14]. Принципиальным отличием состава ТН разновозрастных отложений является различие в окислительно-восстановительной обстановке в залежи. Так, для ТН каменноугольных отложений характерно наличие восстановительной среды, как и для большинства нефтяных залежей «традиционных» нефтей. Для ТН пермских отложений в пластовых условиях, по причине относительно небольшой глубины залегания, характерно наличие окислительной среды и процессов биодеградаци.

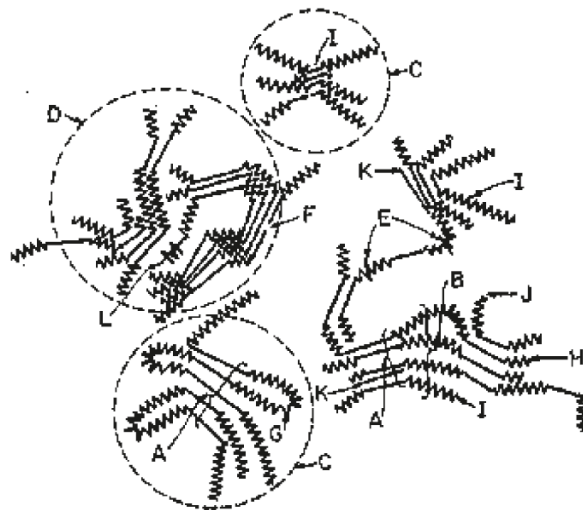
Основное отличие ТН от маловязких нефтей заключается в незначительном содержании легких фракций (0–2 % мас.) и в повышенном содержании (25–75 % мас.) смолисто-асфальтовых компонентов (САК), гетероатомов – N, S, O и таких металлов, как ванадий и никель [16]. Высокосернистые ТН с повышенным содержанием ванадия одновременно являются и высокосмолистыми.

Тяжелое нефтяное сырье с высоким содержанием САК и металлов может быть переработано в некаталитических и каталитических деструктивных и сольвентно-адсорбционных процессах. Однако значительное содержание САК и металлов в нефтяном сырье существенно осложняет каталитические процессы нефтепереработки [12, 17, 18]. Первичное удаление металлов из нефтяного сырья возможно с помощью метода деасфальтизации, в результате которого под действием легких углеводородных растворителей происходит отделение САК и металлоорганических соединений в их составе [19]. Существует множество других способов извлечения ванадия из нефтей: коксование, выделение ванадия неорганическими и органическими соединениями, сорбция металлов на специальных сорбентах, электрохимические методы и т.д. [20, 21]. Также предложено использование центрифугирования в качестве нетрадиционной технологии выделения соединений ванадия из нефтяного сырья [19].

При решении вопросов, связанных с интенсификацией добычи и первичной подготовки нефти, обычно учитывают качественные параметры нефти и ее состав. Одним из важнейших факторов, влияющих на различие в свойствах нефтей, является структурное различие асфальтенов этих нефтей. Асфальтены играют первостепенную роль в структурировании нефтяных дисперсных систем (НДС) и влияют на стабильность коллоидной структуры нефтей в условиях пласта, при последующей подготовке и транспортировке [22]. Асфальтены в НДС являются концентратом парамагнитных молекул. В качестве составляющих парамагнетизма нефтяных объектов, как правило, выступают ванадиловые комплексы (ВК) и неспаренные электроны,

делокализованные на полиароматических фрагментах структуры молекул асфальтенов – свободные стабильные радикалы (ССР). Особенности состава и структуры молекул асфальтенов, а именно расположение функциональных групп, полиароматических и нафтено-алифатических фрагментов, оказывают значительное влияние на устойчивость к выпадению в условиях пласта [23-26]. Влияние асфальтенов на смачиваемость породы, например, в смешанных и карбонатных коллекторах, в значительной степени определяет нефтеотдачу пласта. Фазовые переходы асфальтенов – один из известных факторов в проблемах устойчивости водонефтяных эмульсий.

Структура асфальтенов является дискуссионным вопросом уже несколько десятилетий [27-29]. Более 50 лет назад асфальтены характеризовались как полимерные поликонденсированные аналоги низкомолекулярных ароматических, нафтеновых и гетероатомных компонентов нефти [30]. Важный вклад в выяснение структуры асфальтенов сделал Йен (Yen) в 1967 г. [31], предложивший иерархическую модель их структуры (Рисунок 1.1).



*A – кристаллит; B – межцепные мостики; C – частица; D – мицелла;  
E – слабая связь; F – разрыв; G – внутренние цепные связи; H – межцепные  
связи; I – смолы; J – одиночный слой; K – порфирины; L – металл*

Рисунок 1.1 - Модель макроструктуры асфальтенов по Йену

В настоящее время накопились экспериментальные данные, полученные с использованием многих физико-химических методов исследования, по которым

рассчитываются различные структурные параметры –  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопия (ядерный магнитный резонанс), ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния света; рентгеноструктурные исследования дают информацию о макромолекулярной структуре; масс-спектрометрические и пиролизические методы позволяют получать ценную информацию о гетероатомах и молекулярной массе [32-34].

Учитывая накопленный экспериментальный материал, Оливер Маллинс (*Oliver Mullins*) предложил для иерархической структуры асфальтенов следующую, так называемую, «модифицированную модель Йена», в соответствии с которой понятие «молекулы асфальтенов» подверглось некоторой коррекции [34]. Поскольку классификация по растворимости асфальтенов охватывает широкий диапазон молекулярных структур, невозможно определить единственную молекулярную структуру и ее размер. Однако картина проясняется, если учитывать данные, полученные комплексом физико-химических методов исследования. Согласно «модифицированной модели Йена», в соответствии с огромным массивом экспериментальных данных, накопленных за последнее время, молекулярная масса асфальтенов находится в диапазоне 300 - 1400 г/моль, а средняя молекулярная масса равна приблизительно 750 г/моль. Это означает, что молекула содержит семь или восемь сопряженных ароматических колец, при диапазоне значений от четырех до десяти колец (Рисунок 1.2). Есть также данные о том, что некоторые асфальтены состоят из нескольких групп ароматических колец, связанных алкильными цепями [35, 36].

Элементный состав асфальтенов зависит от типа исходной нефти. Для различных месторождений элементный состав асфальтенов, выделенных 40-кратным избытком *n*-пентана показывает, что количество углерода и водорода в них обычно колеблется в узких пределах:  $(82\pm 3)\%$  углерода;  $(8\pm 1)\%$  водорода. При этом, в молекулах нефтяных смол по данным элементного анализа [37, 38] массовое содержание углерода и водорода изменяется в узком диапазоне:  $85 \pm 3\%$  С и  $10,5 \pm 1\%$  Н.



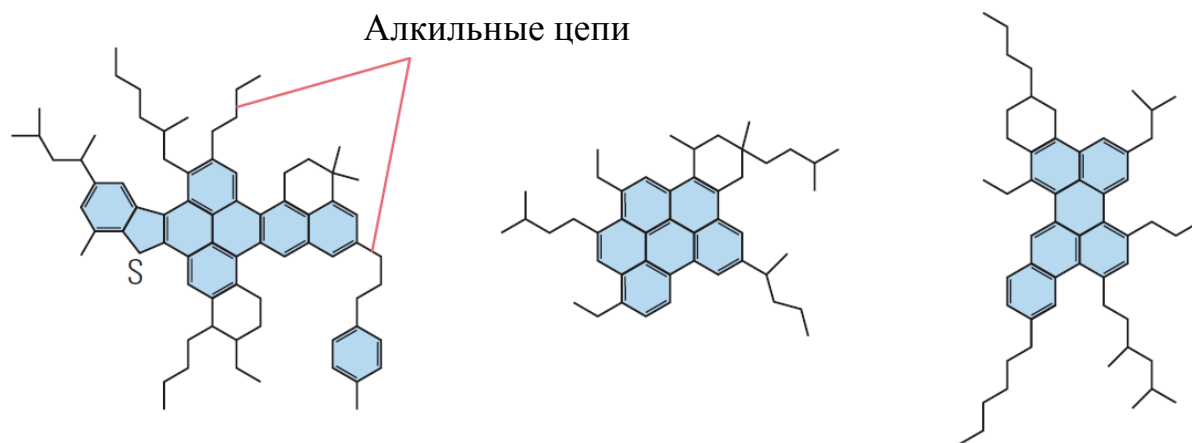


Рисунок 1.2 – Возможные структуры молекул нефтяных асфальтенов

Одной из важных характеристик является атомное соотношение Н/С, которое в асфальтенах варьирует в диапазоне 0,9-1,2 для различных нефтей, что в среднем ниже по сравнению со смолами, где Н/С составляет от 1,2 до 1,7 [39]. Данное различие является следствием повышенной доли конденсированных ароматических структур в асфальтенах по сравнению со смолами. По содержанию гетероатомов (N, S, O) установлены следующие различия: в асфальтенах преимущественно концентрируется азот (0,4-1,0 % мас.) и сера (4,6-8,3 % мас.); в смолах содержание данных гетероатомов меньше и составляет 0,2-0,5 % мас. для азота и 0,4-5,1 % мас. для серы, соответственно. Содержание кислорода в асфальтенах ниже, чем в смолах: 0,2-5 % мас. и 1-10 % мас. в асфальтенах и смолах, соответственно [40].

Авторы работ [13, 41] показали, что в зависимости от содержания ванадия и никеля асфальтены ТН различных продуктивных комплексов дифференцируются на две отдельные группы объектов. Так, содержание ванадия в асфальтенах ТН каменноугольных отложений варьирует в интервале 0,3-1,0 % мас., а для асфальтенов ТН пермских – данный интервал значений заметно меньше и составляет 0,02-0,20 % мас.

Состав нефтяных смол и асфальтенов имеет много общего – прежде всего, в сходстве элементов структуры углеродного скелета, ароматических гетероциклических соединений с алифатическими заместителями [37, 42, 43].

## 1.2 Ванадий- и никельсодержащие соединения нефтей и их распределение по фракциям и компонентам

Ванадий и никель являются наиболее распространенными и надежно идентифицированными тяжелыми металлами в ТН. Ванадий в виде катиона ванадила  $VO^{2+}$ , а никель в виде катиона  $Ni^{2+}$  координируются с порфиринами и их тетрапиррольными аналогами [16, 44-46]. Согласно литературным данным [47, 48] от 10 до 40% ванадия представлено в виде порфириновых комплексов, которые сконцентрированы в смолисто-асфальтеновых компонентах нефти. При этом максимальное содержание данных металлов фиксируется в асфальтенах [49-53]. Остальная часть ванадилсодержащих соединений связана с нафтеновыми кислотами, либо входит в состав металлоорганических соединений непорфириновой структуры [54], в которых ион ванадила координирует вокруг себя несколько моно-, либо бидентатных лигандов с образованием простых комплексов (Рисунок 1.3).

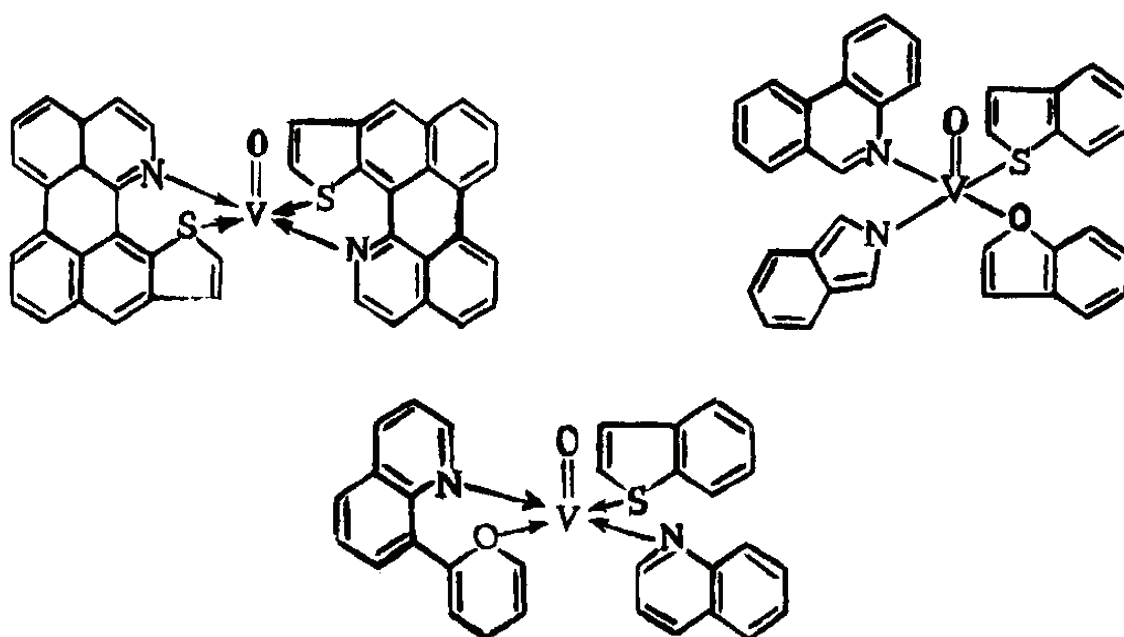


Рисунок 1.3 – Ванадиловые комплексы непорфириновой структуры

Никель так же, как и ванадий, присутствует в нефтях в форме порфириновых и непорфириновых комплексов. И те, и другие соединения аналогичны по своей природе. Никель в низкомолекулярной части смол

и асфальтенов находится в виде порфириновых комплексов. С возрастанием молекулярной массы доля непорфириновых соединений никеля возрастает [55].

К настоящему времени среди металлосодержащих соединений нефтей имеется довольно обширная информация о составе и химической структуре лишь металлопорфириновых комплексов. Интерес к изучению металлопорфиринов обусловлен несколькими факторами.

Во-первых, ванадий и никель, входящие в состав металлопорфиринов, являются каталитическими ядами и способны образовывать ванадаты натрия, связанные с коррозией металлических поверхностей [44, 56]. Однако металлы в смолах, как показано в работе [57], могут не оказывать такого отрицательного влияния на дезактивацию катализаторов, как металлы, содержащиеся в асфальтеновой части. В этой работе показано, что основным источником образования твердого кокса является сырье с высоким процентным содержанием асфальтенов.

Во-вторых, содержание ванадия в ТН соизмеримо с его концентрацией в промышленных рудах; и, наконец, металлопорфирины способны выступать в качестве геохимических биомаркеров [58]. Порфирины – природные пигменты, которые играют значительную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов. Согласно теории биогенного происхождения нефти, нефтяные порфирины являются хемофоссилиями – молекулами, несущими основные черты строения углеводородного скелета своих биологических предшественников – хлорофилла и гемоглобина [59]. Преобразование природных пигментов в нефтяные порфирины начинается с ранних стадий диагенеза и сопровождается потерей функциональных групп, металлов (магния, железа), ароматизацией хлориновой структуры, разрушением пятого изоциклического кольца и т.д. Поэтому данные о составе порфириновых фрагментов нефти позволяют судить о физико-химических условиях и процессах, которые протекают при формировании нефтяных систем.

В-третьих, интерес к металлопорфиринам проявляется благодаря их значительному влиянию на поверхностно-активные свойства нефтей, что является одним из важных факторов в процессах добычи нефти [60].

В-четвертых, нефть также можно рассматривать с точки зрения потенциального источника порфириновых соединений для промышленных целей. Порфириновые комплексы ванадия и никеля имеют широкие возможности использования в качестве катализаторов, ценных ингредиентов органических красителей, сырья для производства фармакологических препаратов и органических полупроводников [19, 61].

Структурное ядро порфиринов – порфин – содержит цикл из четырех пиррольных колец, которые соединены ненасыщенными метиленовыми мостиками в общую систему сопряжения, а  $\beta$ -атомы водорода пиррольных колец замещены различными радикалами. Нефтяные порфирины являются комплексообразователями по отношению к таким переходным металлам, как ванадий и никель благодаря наличию неподеленных пар электронов у двух центральных протонированных атомов азота [31] (Рисунок 1.4).

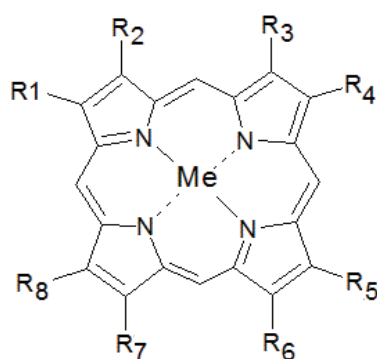


Рисунок 1.4 – Структурный скелет порфиринового комплекса

По литературным данным известно, что большая часть нефтяных порфиринов представлена сложной смесью гомологов, относящихся к нескольким гомологическим рядам. В пределах одного ряда отдельные гомологи отличаются количеством метиленовых групп в боковых алкильных заместителях. Наиболее распространенными являются этиопорфирины и дезоксофиллоэритроэтиопорфирины (ДФЭП) (Рисунок 1.5). Гомологи ванадилэтиопорфиринов имеют молекулярную массу  $375+14n$ , где 375 – масса простейшего ванадилпорфирина этио-типа, а  $n$  – число метиленовых групп заместителя. Молекулярная масса ванадилпорфиринов ДФЭП-типа определяется

по формуле  $401+14n$ , потому как в структуре ДФЭП порфиринов содержится изоциклическое кольцо [59, 62]. Порфирины с двумя изоциклами обозначаются как ди-ДФЭП [63, 64]. При наличии в структуре порфирина конденсированного бензольного кольца к названию добавляется приставка «родо». Перечисленные типы порфиринов относятся к числу наиболее распространенных и очень часто могут быть обнаружены в нефтяных объектах при анализе их состава.

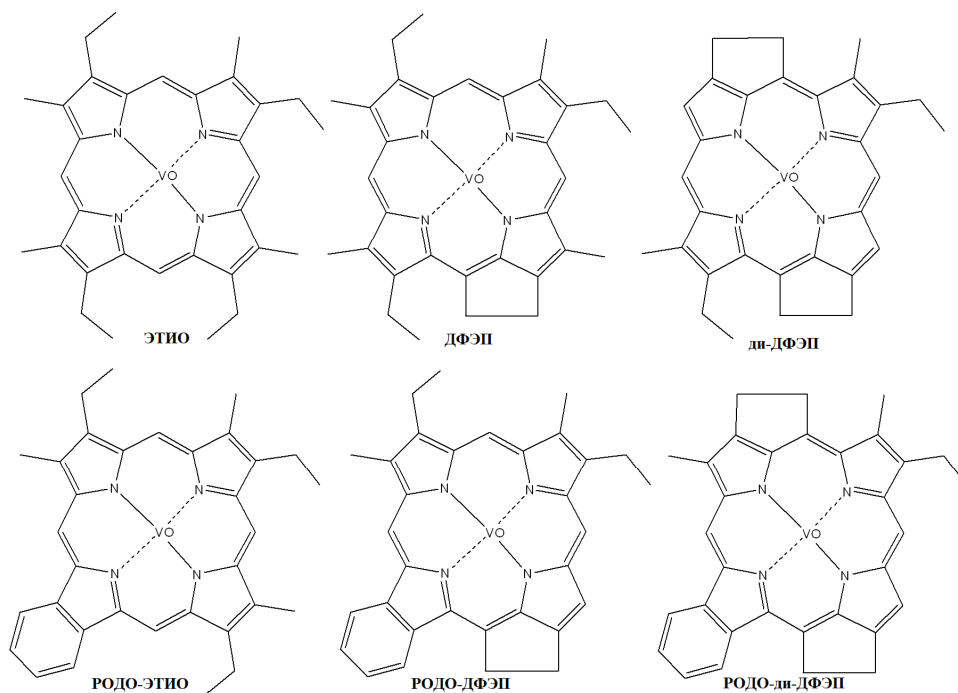


Рисунок 1.5 – Химическая структура наиболее распространенных нефтяных порфиринов

Металлопорфирины в нефти представлены непрерывными наборами гомологов. Начальные члены ряда обычно содержат по 5-7 алкильных атомов углерода в боковых заместителях порфинного цикла, а конечные – до 25-30. Максимальное же содержание в каждом ряду обычно приходится на гомологи с 10-13 алкильными углеродами [14].

Набор заместителей, которые встречаются в порфиринах, довольно ограничен: это  $\text{CH}_3$  (метил),  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (этил) группы,  $\text{CH}=\text{CH}_2$  (винил),  $\text{COOH}$  (карбоксил),  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  (остаток пропионовой кислоты) и некоторые другие. Длина алкильных цепей высших членов гомологического ряда может достигать до 12-14 атомов углерода. Считается, что алкильные заместители в

основном являются линейными, однако, существует возможность присутствия разветвленных цепей [65].

Методом гель-хроматографии на стирогеле в смеси порфиринов идентифицированы соединения с молекулярной массой от 2000 до 20000 и более [66]. Причиной такой большой молекулярной массы, возможно, является димеризация и олигомеризация порфиринов, либо их металлокомплексов со смолисто-асфальтовыми веществами.

По наличию металлопорфиринов нефти можно разделить на несколько групп [14]. К первой группе относятся нефти, в которых полностью отсутствуют металлопорфириновые комплексы. Во второй и третьей группе присутствует только одна разновидность металлокомплексов: ванадил- или никельпорфирины. Четвертая группа нефтей характеризуется присутствием как никельпорфиринов, так и ванадилпорфиринов. Последняя группа нефтей подразделяется еще на три подгруппы:

1. содержание никельпорфиринов выше, чем содержание ванадилпорфиринов;
2. содержание никель- и ванадилпорфиринов соизмеримо;
3. содержание ванадилпорфиринов значительно преобладает над содержанием никельпорфиринов.

Соединения ванадия и никеля практически полностью сконцентрированы в наиболее высокомолекулярной части нефти – САК [67], однако, никель присутствует в небольших количествах в масляных фракциях [68]. Так, например, показано, что фракции нефтяных остатков  $> 500^{\circ}\text{C}$  обогащены ванадием, содержащимся в нефти, однако небольшое количество ванадия содержится и в дистиллятах ( $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$ ) [69]. В тяжелых нефтяных остатках существует прямая зависимость содержания ванадия и никеля от количества серы и азота в них. Содержание ванадия тем больше, чем выше содержание серы, а никель – чем выше содержание азота [42].

Выявление особенностей распределения ванадия и никеля между асфальтенами и смолами в ТН различных месторождений представляется

важным для оценки перспективности деметаллизации нефтяного сырья и возможных негативных эффектов при переработке нефти, и кроме того, оценки возможности получения концентратов этих ценных металлов.

Распределение металлопорфиринов между асфальтенами и смолами обсуждалось многими исследователями [70-72]. Согласно исследованиям Галимова [73] в ряду нефтей мезозойской эры абсолютная концентрация ванадия и ВП увеличивается в ряду: бензольные смолы – спирто-бензольные смолы – асфальтены, а никеля и никельпорфиринов в ряду: спирто-бензольные смолы – бензольные смолы – асфальтены. Однако для ТН различных месторождений количественное распределение металлов между компонентами может существенно различаться [74]. Так, в ТН Ярегского, Зольный Овраг и Радаевского месторождений из каменноугольных отложений в асфальтенах содержание ванадия ниже, чем в смолах. В девонской нефти месторождения Султангулово наблюдается обратная картина в распределении ванадия. Как правило, абсолютные концентрации ванадия в смолах в 2-5 раз ниже, чем в асфальтенах. Но поскольку содержание смол в нефтях значительно выше, чем содержание асфальтенов, то именно в смолах концентрируется основная доля нефтяного ванадия, иногда до 75% и даже выше. Были получены интересные данные на примере нефти месторождения Самотлорское [75]. Так, основная доля ванадия в молекулах асфальтенов входит в состав соединений непорфириновой структуры. Таким образом, доля порфиринового ванадия в смолах должна быть значительно выше: по данным УФ-спектрофотометрии она достигает 41–46% в смолах нижнемеловых нефтей, в смолах юрской нефти эти величины еще больше.

Анализ металлопорфиринов в нефтях и их компонентах различными инструментальными методами исследования ненадежен из-за высокого фона собственного поглощения других гетероатомных компонентов. Для определения концентрации ванадилпорфиринов в нефтях с низким их содержанием необходимо их предварительное концентрирование.

К настоящему времени разработаны различные подходы по извлечению

металлопорфиринов [44, 76-80]. Все известные методы можно условно разделить на четыре группы.

К первой группе относятся хроматографические методы, в которых непосредственно сырая нефть или ее фракции (асфальтены, тяжелый нефтяной остаток и т.п.) вводятся в колонку с силикагелем либо, реже, с оксидом алюминия вводят [58, 67, 81, 82, 84-86]. В качестве элюентов чаще всего используют гексан, толуол, дихлорметан, метанол и их бинарные смеси разного соотношения. Так, из нефтяного объекта в результате ступенчатого повышения полярности элюента выделяют ряд фракций возрастающей полярности. Никельпорфириновые комплексы, которые обладают плоскоквадратной конфигурацией, обнаруживаются в составе менее полярных фракций. Ванадилпорфириновые комплексы, характеризующиеся квадратно-пирамидальной геометрией с кислородом в апикальном положении, являются более полярными соединениями и требуют применения растворителей с более высокой элюирующей силой.

Благодаря тому, что металлопорфирины всегда локализуются в наиболее полярных фракциях нефти, разработаны экстракционно-хроматографические группы методов, где первоначально происходит предварительная экстракция полярных компонентов нефти гидрофильным растворителем, например, метанолом, ацетонитрилом, ацетоном, а также их смесями с менее полярными ароматическими (бензол) или хлорсодержащими (хлороформ, дихлорметан) углеводородами [80, 87-93]. Экстракция проводится в аппарате Сокслета после нанесения нефтяного объекта на твердый носитель (силикагель, оксид алюминия, кизельгур и т. д.). Полученный экстракт фракционируют далее в один или несколько этапов методом колоночной хроматографии.

К третьей группе можно отнести методы выделения металлопорфиринов, включающие в себя этап с их деметаллированием [77], где в качестве деметаллирующего агента применяют водные растворы кислот (серной, бромистоводородной, и др.). Концентрирование порфиринов в данном случае осуществляется за счет перехода солей порфириновых оснований в водную



фазу. Деметаллированию подвергают как исходные образцы (нефть, битум, асфальтены) [94], так и предварительно обогащенные хроматографическими методами концентраты металлопорфиринов [86, 95, 96]. Несмотря на это, селективность данного метода обогащения порфиринов низкая, т.к. соли гетероатомных компонентов нефти, имеющих основной азот, и другие полярные компоненты, также переходят в водный слой.

Наконец, в четвертую группу входят нестандартные методы, в основе которых лежит селективное взаимодействие с металлопорфиринами или компонентами непорфириновой природы (примесями). Методика основана на предположении о том, что гетероатомные компоненты нефти, способные к кислотнo-основному взаимодействию с активными центрами неподвижной фазы, несущей цианопропильные [97], аминоалкильные, карбоксиэтильные [98] или сульфокислотные [83, 97, 99-102] группы, будут удерживаться в хроматографической колонке. Например, благодаря применению силикагеля, модифицированного аминоалкильными группами, возможно выделение ванадилпорфиринов, содержащих карбоксильные заместители [98]. В случае неподвижной фазы, функционализированной сульфогруппами (например, силикагелем, модифицированным пропилсульфоновой кислотой [69, 97]), происходит удерживание гетероатомных соединений нефти, несущих основной азот, тогда как ванадилпорфирины, атомы азота которых защищены хелатированным ванадиллом, к взаимодействию с кислотными центрами сорбента не способны.

### **1.3 Состав и структура нефтяных смол**

В последнее время в связи с развитием инструментальных физико-химических методов анализа химическое строение смол изучают методами инфракрасной и ультрафиолетовой-спектроскопии, ядерного и парамагнитного резонанса, рентгеноструктурного, электронномикроскопического и масс-спектрометрического анализов [103].

Молекулярная масса нефтяных смол, определенная различными методами в среднем всегда меньше, чем у асфальтенов, выделенных из тех же нефтей [34, 37]. В частности, для смол ТН Усинского месторождения показано [104], что их средняя молекулярная масса составляет 845 а.е.м., а для асфальтенов той же ТН – 1620 а.е.м.

ИК-Фурье спектроскопия позволяет оценивать особенности структурно-группового состава смол по относительному содержанию различных функциональных групп [38, 105, 106]. Так в работе [107] по ИК спектрам показано присутствие простых и сложных эфиров в смолах ТН Усинского месторождения. Также методом ИК-Фурье спектроскопии показано присутствие карбонильных групп в смолах из вакуумных остатков ТН месторождений Мексики [108]. При сравнении ИК спектров смол и асфальтенов из одной нефти показано, что в смолах наблюдается более высокая доля карбонильных групп по сравнению с асфальтенами [109]. В работе [110] обнаружено, что для молекул смол тяжелых нефтей характерно присутствие в их составе С-О связей, объединяющих полициклические ароматические углеводороды и гетероорганические соединения, а в составе смол легкой нефти преобладает С-S связь.

В работах [111-114] в результате анализа различных нефтяных фракций такими методами, как масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением (англ. ESI-MS), хроматомасс-спектрометрия, рентгеновская абсорбционная спектроскопия (англ. XAS), показано, что в составе нефтяных смол присутствуют различные серосодержащие (сульфоксиды, сульфиды, сульфоны, тиофены) и азотсодержащие (амиды, пиридины, хинолины и карбазолы) соединения и структурные группы. Установлено, что азот в молекулах смол присутствует в основном в составе азоторганических оснований (АО) (пиридин и его гомологи) и порфириновых металлокомплексов. Предварительное концентрирование гетероатомных соединений из нефтяных смол позволяет более точно изучить их состав и выявить структурные особенности. В Институте химии нефти СО РАН [107] разработана оригинальная методология

для выделения концентратов АО из смол путем предварительной их обработки газообразным хлористым водородом, уксусно-кислым раствором серной кислоты ( $H_2SO_4:CH_3COOH:H_2O = 25:60:15$ ) с последующим воздействием диэтиламина для извлечения дополнительных количеств азотистых соединений [115]. В результате исследований на примере смол ТН Усинского месторождения по данной методологии [116], установлено, что основной азот (Носн.) концентрируется в составе высокомолекулярных фракций АО за счет образования  $\sigma$ -связей, в то время как меньшая часть Носн входит в состав низкомолекулярных АО, которые связываются с молекулами смол за счет донорно-акцепторных взаимодействий.

Азот в смолах также довольно подробно изучен в составе нефтяных порфиринов [18, 117-119].

Данные физико-химических методов анализа позволили значительно расширить представления о строении молекул смол. Впервые было предложено в основе строения смол сочетание моно- и бициклических ароматических структурных элементов с включением гетероатомов (S, N, O), а также шести- и пятичленных нафтеновых структур (Рисунок 1.6) [42].

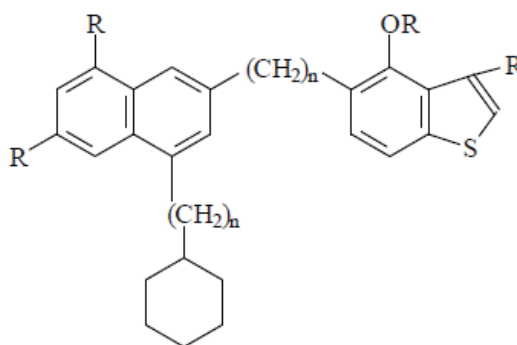


Рисунок 1.6 – Гипотетическая структура смол

Дальнейшие физико-химические исследования позволили предположить более сложные структуры, где основой молекул смол являются полициклические нафтено-ароматические структуры из четырех колец, которые могут соединяться между собой за счет гетероатомов (S, O). Кроме того, полициклические молекулы смол имеют периферийные алкильные заместители [42].

Д. Спейт [120] предложил в основе структуры нефтяных смол два варианта – полициклические нафтеновые структуры с длинными алкильными заместителями, либо в виде поликонденсированных нафтено-ароматических систем с гетероатомами, локализованными в разных местах.

Сочетая результаты элементного анализа, ИК Фурье спектроскопии,  $^1\text{H}$  ЯМР и ионизации электрораспылением, в работе [121] была предложена гипотетическая молекулярная структура для смол ТН месторождения Батираман (Турция) (Рисунок 1.7). В этом случае смолы состоят из конденсированных ароматических колец с периферийными алкильными заместителями и гетероатомными полярными группами. Методом ИК Фурье спектроскопии в смолах идентифицированы  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  связи.

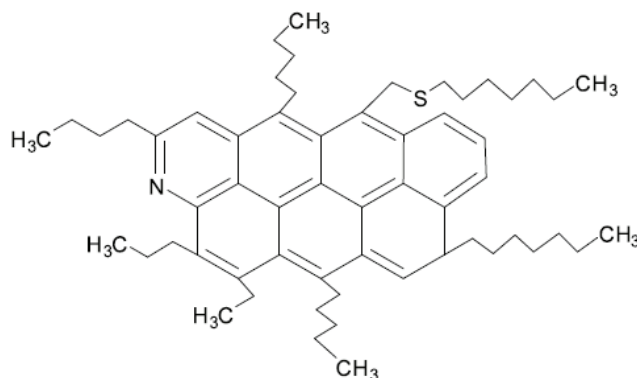


Рисунок 1.7 – Гипотетическая структура смол ТН месторождения Батираман

В работе [104] на основе данных структурно-группового анализа смол и их фракций показано, что молекулы смол представляют собой трехблочные структуры, где нафтеновые циклы незначительно преобладают над ароматическими, а периферийные алкильные заместители имеют небольшую длину и разветвленность. Суммарное содержание гетероатомов в смолах составляет 15,3% мас.

В результате применения компьютерных расчетов с использованием метода Монте-Карло и модели MM2 [122] проведено моделирование структуры нефтяных смол на примере ТН месторождений Зуунбаян (Монголия) и Усинское (Россия) (Рисунок 1.8).

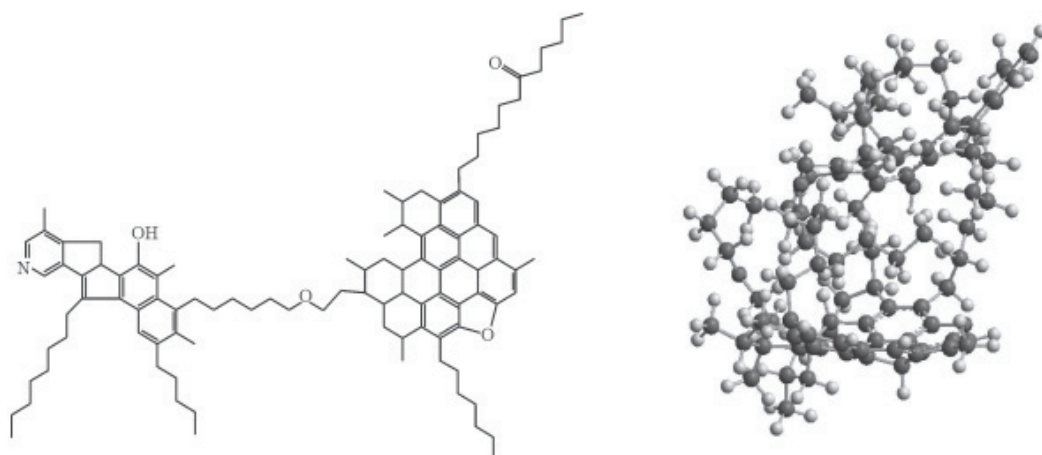


Рисунок 1.8 – Пространственная структура нефтяных смол

На Рисунке 1.9 представлена трехмерная модель молекулы нефтяных смол, которая получена с использованием полуэмпирической модели ПМ6 [123]. При построении этой модели авторы использовали данные элементного анализа, ЯМР и парофазной осмометрии (VPO). Элементный анализ смол показал, что содержание кислорода и азота в их составе менее 0,5 мас.%, поэтому эти атомы не были включены в представленную структуру. Кроме того, выявлен ряд особенностей исследованных смол - брутто формула  $C_{42}H_{60}S$  при средней молекулярной массе 609 г/моль.

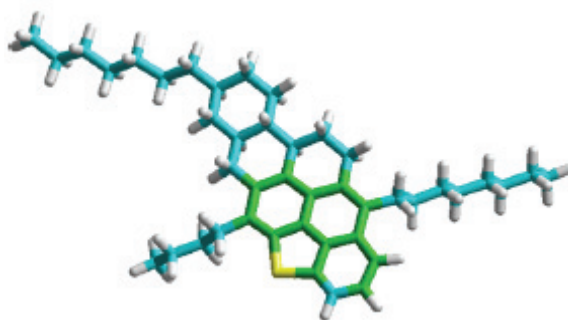


Рисунок 1.9 – Трехмерная модель молекулы нефтяных смол, которая получена с использованием полуэмпирической модели ПМ6

Использование методов вычислительной молекулярной механики, полуэмпирической модели, теории функционала плотности в сочетании с двойным цифровым и поляризованным базовым набором продемонстрировало, что нефтяные смолы способны образовывать стабильные комплексы (димеры) благодаря различным межмолекулярным (электростатические, индукционные,

обменные и дисперсионные) взаимодействиям [124, 125]. Длины связей мономеров смол в составе димеров не меняются, однако валентные углы уменьшаются [125]. Это может указывать на то, что электроотрицательный атом кислорода способен легко образовывать водородную связь с атомом водорода других молекул смол. Наличие же в составе молекул смол атома серы в тиофеновой форме приводит к увеличению сил отталкивания между молекулами, в результате чего димеры смол показывают более низкую энергию взаимодействия.

#### **1.4 Ассоциативное строение высокомолекулярных компонентов нефтяных систем**

Ассоциация асфальтенов и смол представляет особый интерес и до сих пор является предметом активной дискуссии до последнего времени. Актуальный вопрос о существовании асфальтенов в виде пачечных слоев в мицеллах или в виде единичных молекулярных единиц, стабилизированных молекулами смол, создает предпосылки для использования различных методов и подходов. В работах [126, 127] представлена демонстрация коллоидной структуры вакуумных остатков и роль нефтяных смол в мицеллярной модели ассоциированных асфальтенов. Термин «мицелла» используется для молекулярного агрегата (Рисунок 1.10), который представляет собой кластер, состоящий из асфальтенового ядра, окруженного такими нефтяными компонентами, как смолы, ароматические и насыщенные углеводороды.

Молекулы смол оказывают стабилизирующее действие на асфальтены в нефтяных системах и количество смол, которое необходимо для пептизации какой-либо конкретной молекулы асфальтенов, определяется содержанием активных гетероатомных и ароматических центров в асфальтенах [37, 38]. Исходя из этих представлений, ожидается, что мицеллы будут различаться по размеру и составу.

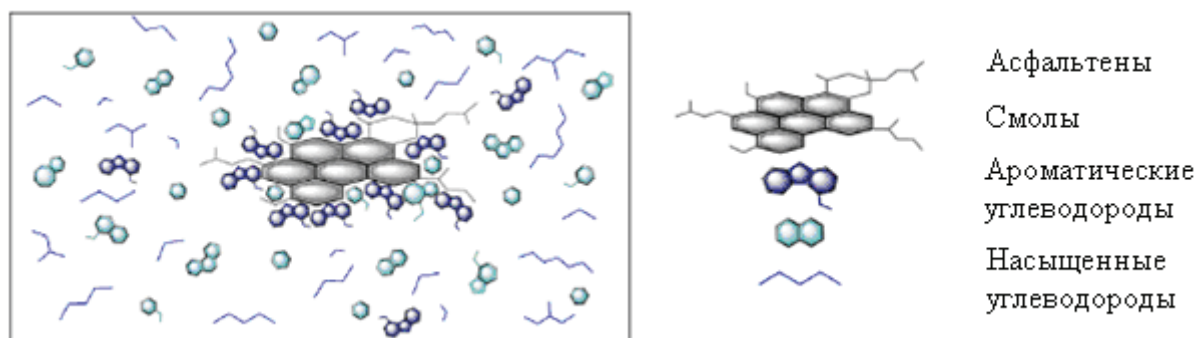


Рисунок 1.10 – Коллоидная суспензия гипотетической мицеллы асфальтенов в диспергирующей среде смол, ароматических и насыщенных компонентов

Движущей силой в формировании мицелл между асфальтенами и смолами являются силы притяжения их ароматических плоскостей. Периферийные алкильные заместители ограничивают количество доступных активных центров для взаимодействия асфальтенов и смол, что было показано в работах [126, 128] с использованием квантово-механических расчетов.

В некоторых работах [129, 130] получены результаты, которые ставят под сомнение мицеллярную модель асфальтенов, где молекулы смол действуют как пептизирующие агенты. Так, в работе [130] с использованием калориметрии показано, что асфальтены не имеют критической мицеллярной концентрации в растворе толуола. Самоассоциация асфальтенов начинается уже при низких концентрациях, благодаря их ароматической и гетероатомной природе [131]. Длина и количество алифатических цепей, по-видимому, не оказывают заметного влияния на димеризацию асфальтенов. Однако наличие стерических факторов препятствует формированию T-образных конфигураций молекул асфальтенов и, следовательно, размеры агрегатов асфальтенов значительно уменьшаются. В работе [132] показано, что межфазное натяжение толуольного раствора асфальтенов с увеличением их концентрации линейно уменьшается. Это указывает на то, что мицеллы не образуются, а происходит агрегирование из 2–6 молекул асфальтенов в ароматических растворителях. По мнению авторов, метод парофазной осмометрии позволил доказать, что наблюдаемая агрегация не является мицеллообразованием. В другой предлагаемой модели смолы

адсорбируются на поверхности т.н. «асфальтовых мономеров» (Рисунок 1.11) [133].

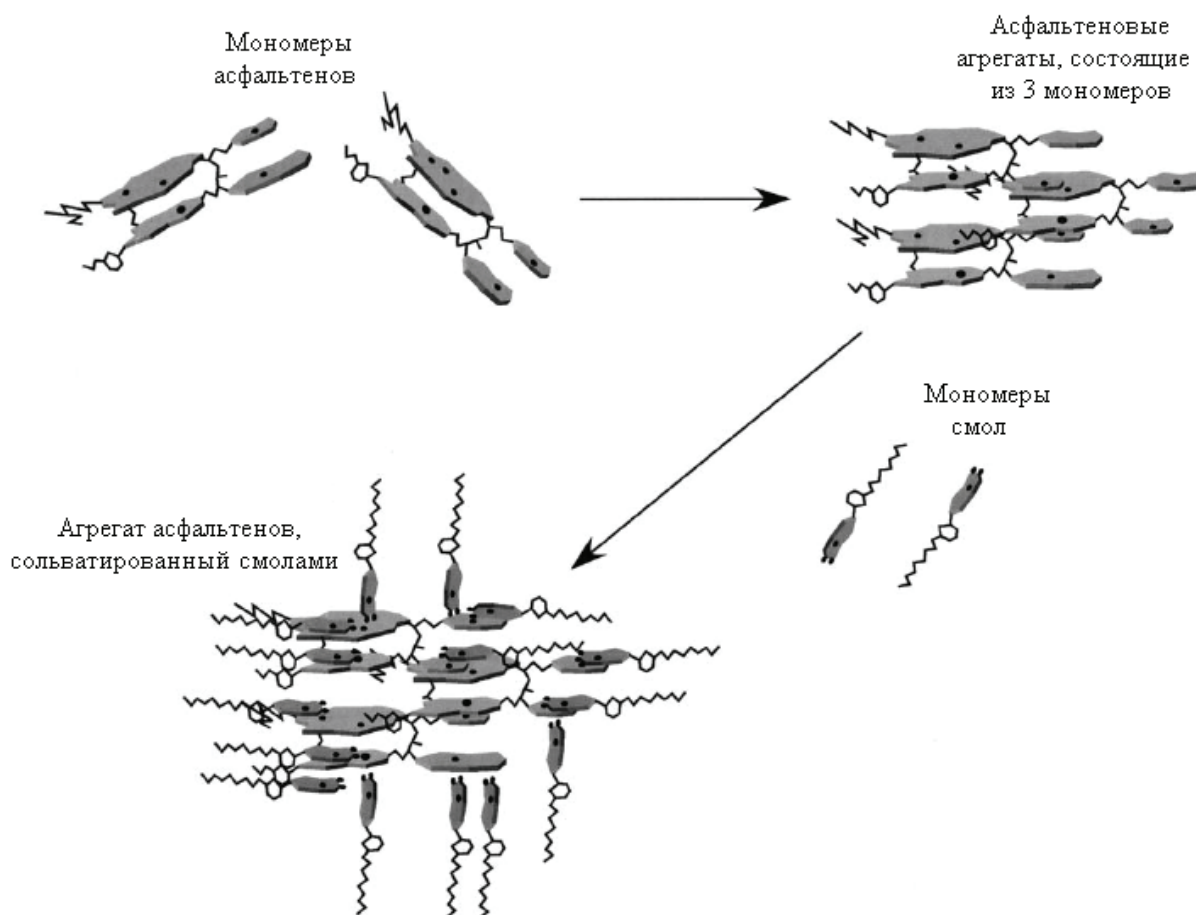


Рисунок 1.11 – Схема адсорбции смол на асфальтенах

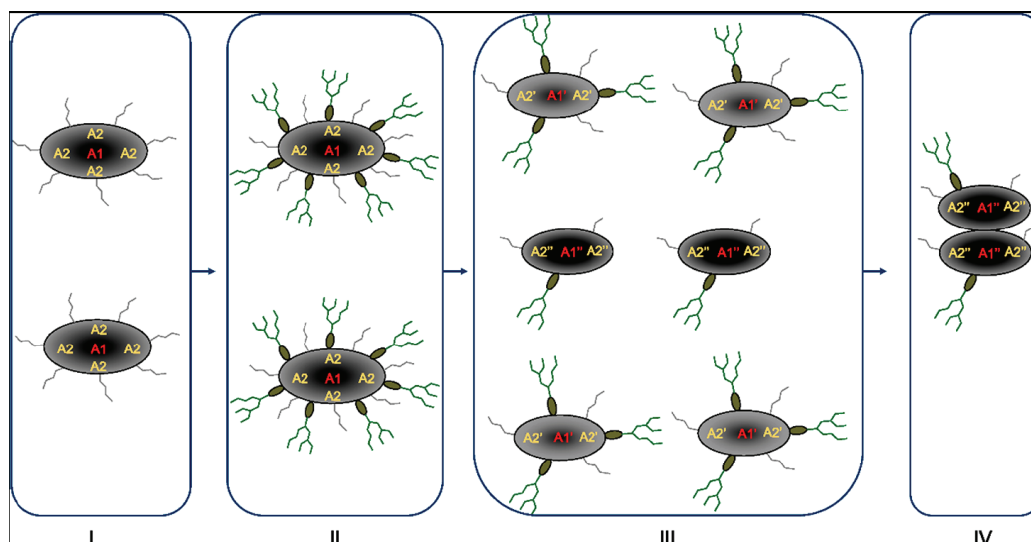
На основе проведенных в разное время исследований были предложены механизмы образования асфальтовых агрегатов с участием смол. Эти механизмы включают следующие модели: полимеризации, растворимости и модифицированная модель Йена.

В полимерной модели происходит агрегация асфальтенов, аналогичная полимеризации [134]. В работе [135] высказано предположение, что процесс полимеризации асфальтенов прерывается взаимодействием со смолами. Согласно этой модели, полимерные молекулы асфальтенов имеют несколько активных функциональных центров и действуют как пропагаторы. Молекулы смол имеют одну активную функциональную группу, поэтому они действуют как терминаторы в реакциях ассоциации, подобных полимеризации. Таким



образом, полимерная модель отличается от коллоидной тем, что смолы не адсорбируются на поверхности асфальтенов, а являются частью олигомеров асфальтены-смолы.

В соответствии с моделью растворимости [136–138] асфальтены можно рассматривать как коллоиды с фракцией  $A_1$  в качестве коллоидного ядра и фракции  $A_2$  в качестве периферии. В этом случае смолы предпочтительно взаимодействуют с фракцией асфальтенов  $A_2$  [137]. Из этого можно ожидать, что чем больше фракции асфальтенов  $A_2$  будет разрушаться из-за адсорбции и проникновения молекул смол, тем больше асфальтенов  $A_1$  типа будет подвергаться воздействию окружающей дисперсионной среды, как показано на рисунке 1.12.



*I – асфальтены, II – адсорбция и проникновение молекул смол в асфальтены, III – формирование различных смолисто-асфальтеновых макромолекул, IV – reaggregation смолисто-асфальтеновых макромолекул с более высокой полярностью и ароматичностью*

Рисунок 1.12 – Иллюстрация процесса сольватации–агрегации асфальтенов в присутствии смол

Избыток молекул смол может дополнительно воздействовать на формирование зарождающихся агрегатов асфальтенов и уменьшать размеры частиц, как это можно наблюдать на третьей стадии. Поскольку зарождающиеся агрегаты асфальтенов главным образом состоят из самой

полярной и ароматичной фракции асфальтенов  $A_1$ , то эффективность воздействия смол может быть ниже.

По сравнению с предыдущими моделями, в модифицированной модели Йена для стабилизации асфальтеновых агрегатов не требуется присутствие смол [38, 139, 140].

Для понимания роли смол в агрегации асфальтенов важным фактором является исследование их межмолекулярных взаимодействий с использованием квантово-механических расчетов. В работе [141] с помощью метода теории функционала плотности показана возможная сложная структура агрегата асфальтены–смолы (A–C) (Рисунок 1.13). Энергия взаимодействия мономеров и их поляризуемость указывают на то, что комплекс A–C примерно в 6–7 раз более стабилен, чем димеры A–A и C–C. Расстояние между взаимодействующими молекулами составляет  $4.39\text{\AA}$ , что соответствует Ван-дер-Ваальсовому комплексу, в котором преобладают  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия.

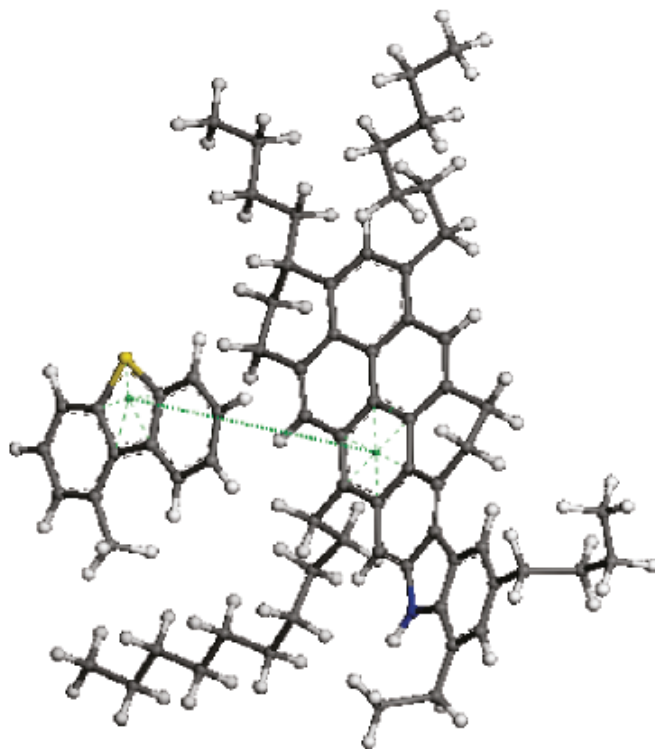


Рисунок 1.13 – Оптимизированная геометрическая структура комплекса асфальтены–смолы

Как указывалось выше, в состав смол входят полярные гетероатомные (O, S, N) группы, а также неполярные алкильные группы различной длины. Взаимодействие смол с асфальтенами может являться результатом притяжения этих групп, благодаря образованию водородной связи через гетероатомы, либо диполь-дипольных взаимодействий, возникающих из-за высокой полярности молекул. Алкильные группы молекул смол позволяют плавно переходить от полярной части асфальтенов к неполярным компонентам нефти, предотвращать процесс агрегирования и стабилизировать молекулы асфальтенов, действуя как диспергирующий агент.

Теоретические расчеты показали, что взаимодействие смол с асфальтенами происходит за счет комбинации электростатических и дисперсионных эффектов, что позволяет предположить взаимодействие между  $\sigma$ - или  $\pi$ -орбиталями смол с  $\pi$ -связями асфальтенов [124].

Межмолекулярные силы, действующие между асфальтенами, смолами и другими нефтяными компонентами, не должны отличаться от тех, которые существуют между другими известными органическими молекулами, содержащими одни и те же группы атомов. Силы, действующие в агрегатах органических молекул, содержат вклад [142]:

- межмолекулярного переноса заряда;
- электростатического (кулоновского) взаимодействия между молекулярными зарядами;
- всегда присутствующего Ван-дер-Ваальсового взаимодействия;
- короткодействующего обменного отталкивания;
- индукции.

Взаимодействия между молекулами асфальтенов и смол, а также с остальной частью нефтяной системы, содержат вклад всех этих сил. В большинстве случаев комбинация ван-дер-ваальсовых, кулоновских и отталкивающих обменных взаимодействий является основными силами, действующими в этих агрегатах.

### 1.5 Роль смол в процессах осаждения асфальтенов в нефти

В процессах добычи, транспортировки и переработки нефти существует проблема осаждения асфальтенов при изменении давления, температуры и состава нефти [32, 37, 143-146]. Флокуляция и выпадение асфальтенов зависит от коллоидной устойчивости нефтяной системы, которая связана с составом и содержанием дисперсной фазы и дисперсионной среды в нефти [147-149]. Для решения данной проблемой- в нефтяной промышленности в некоторых случаях применяют ингибиторы осаждения (стабилизаторы) асфальтенов. Ингибиторы осаждения асфальтенов способны кинетически замедлять процесс образования твердой фазы асфальтенов, таким образом, обеспечивается стабильность нефтей и нефтяных объектов в процессах их добычи, транспортировки и переработки [150]. Кроме того, ингибиторы осаждения асфальтенов могут действовать как дисперсанты для стабилизации относительно мелких асфальтеновых частиц размером менее микрометра и сохранять частицы диспергированными в нефти. Механизм ингибирования агрегации асфальтенов может быть представлен на основе молекулярной термодинамики. В соответствии с этой моделью молекулы ингибиторов присоединяются к асфальтеновым агрегатам через активные места и образуют часть окружения полиароматического ядра [151].

Смолы в коллоидной нефтяной системе играют роль стабилизаторов частиц асфальтенов [152]. В работе [153] предложена модель стабилизации асфальтенов смолами, по которой процесс можно условно разделить на 4 стадии:

- адсорбция смол на поверхности асфальтенов;
- проникновение смол в микропористую структуру асфальтенов;
- разрушение смолами микропор асфальтенов;
- диффузия частиц асфальтенов-смол в растворитель.

Смолы разных нефтей отличаются по активности ингибирования осаждения асфальтенов. Так, в работе [154] установлено, что адсорбционное поведение смол двух тяжелых высоковязких нефтей на поверхности

асфальтенов соответствует модели адсорбции Фрейндлиха. Показано, что на сорбцию смол влияет их полярность и ароматичность.

Авторы [155] исследовали влияние смол из легких и тяжелых мексиканских нефтей на ингибирование осаждения асфальтенов. Эффективность смол из двух нефтей в качестве ингибиторов осаждения асфальтенов была лучше при соотношении смол к асфальтенам, близком к 1.

В работе [156] смолы остатков ТН месторождений Венесуэлы и Канады были разделены с помощью колоночной хроматографии на две фракции – легкие и тяжелые смолы. Фракция тяжелых смол структурно является схожей с асфальтенами. В результате исследования влияния полученных фракций смол на осаждение асфальтенов методом динамического светорассеяния показано, что тяжелые смолы являются более эффективными ингибиторами осаждения асфальтенов. Однако, при достижении определенной концентрации тяжелых смол, размеры агрегатов асфальтенов увеличиваются.

В литературе имеются сведения, подтверждающие неспособность смол стабилизировать асфальтены или даже способствовать их осаждению. Так, в работе [157] методом изотермической микрокалориметрии обнаружено, что смолы и асфальтены взаимодействуют между собой только слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами. Это взаимодействие не способно предотвратить флокуляцию и осаждение асфальтенов. В работе [158] также сообщается о том, что масса осадка асфальтенов увеличилась с добавлением смол. Одним из возможных объяснений этих противоречий может быть альтернативная модель отталкивания/адгезии смол, где адсорбированный слой молекул смол проявляет способность к самоагрегации и последующему укрупнению частиц асфальтенов [137].

В составе смол ТН с повышенным содержанием ванадия особое влияние на стабильность асфальтенов могут оказывать ванадилпорфирины. В данном случае ванадилпорфирины, характеризующиеся квадратно-пирамидальной геометрией с кислородом в апикальном положении, и имеющие в своем составе парамагнитный ванадил-ион, а также алкильные заместители на периферии кольца, могут оказывать значительное влияние на процессы флокуляции

асфальтенов [13]. Так, в работе [159] показано, что добавка ВП к смолам усиливает их активность по ингибированию осаждения асфальтенов. В работе [160] два синтетических порфирина С40286 и Р10299 (Рисунок 1.14) были специально выбраны в качестве потенциальных ингибиторов агрегации асфальтенов. С40286, в структуре которого несколько карбоксильных групп связаны с порфириновым макроциклом алифатическими цепями, как ожидается, будет способствовать агрегации, в то время как Р10299 будет образовывать межмолекулярные взаимодействия, кроме центрального макроцикла. Оба в некоторой степени асимметричны, как и нефтяные порфирины. Однако ни один из них не имеет иона  $VO^{2+}$ , поэтому они не являются идеальными аналогами ВП.

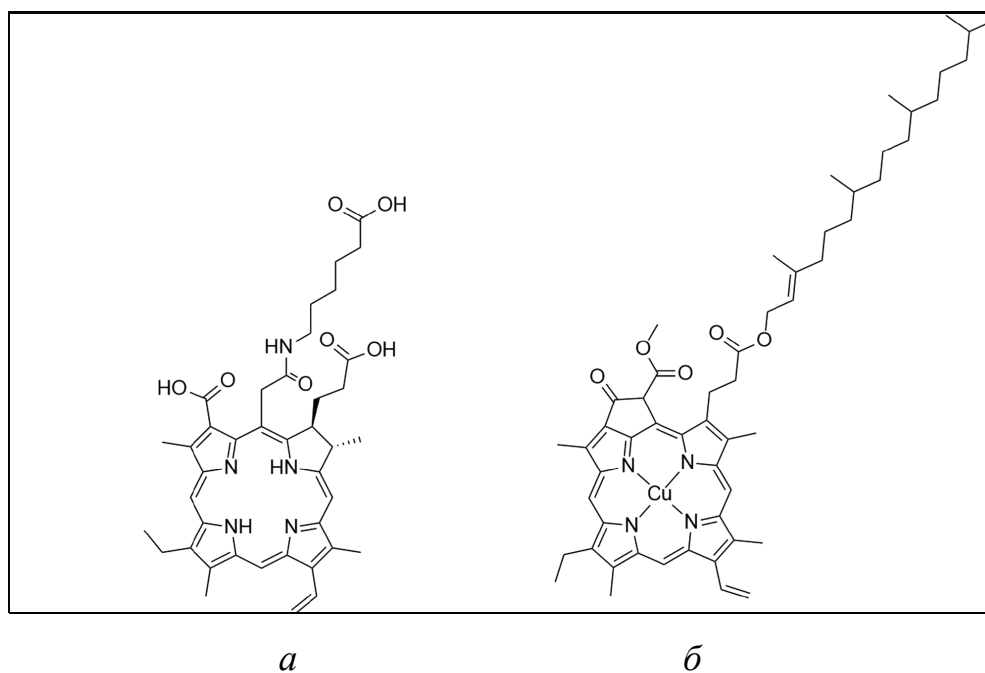


Рисунок 1.14 – Структура синтетических порфиринов: амид хлор-6-моно-6-аминогексановой кислоты (С40286) (а) и Cu (II) Феофитин Р10299 (б)

Таким образом, порфирины могут препятствовать агрегации асфальтенов или способствовать их агрегации, в зависимости от наличия и расположения мест межмолекулярного взаимодействия. Высокофункционализированные порфирины, такие как С40286, являются промоторами агрегации, тогда как более простые порфирины, такие как Р10299, ингибируют процессы агрегации асфальтенов. Кроме того, авторы установили, что при более низких

температурах межмолекулярные взаимодействия, которые могли бы происходить между асфальтенами и порфиринами, такие как силы Ван-дер-Ваальса и диполь-дипольные взаимодействия, становятся сильнее, таким образом увеличивая влияние добавок на агрегацию асфальтенов. При более высокой температуре эти взаимодействия дестабилизируются, и влияние порфиринов на агрегацию асфальтенов ослабевает.

### **Выводы по главе 1**

Нефтяные смолы являются объектом активного изучения с использованием физико-химических методов (инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, ядерный и парамагнитный резонанс, рентгеноструктурный, электронномикроскопический и масс-спектрометрический анализ, хроматографические подходы), информативных для исследования состава и свойств высокомолекулярных неуглеводородных нефтяных компонентов.

В настоящее время основной интерес исследователей вызывает вопрос о влиянии смол на стабильность асфальтенов в нефтяных объектах. В случае тяжелых нефтей, где асфальтено-смолистые компоненты являются преобладающими компонентами в составе, их взаимовлияние является определяющим условием по выбору оптимальных технологических процессов для добычи и переработки такого нетрадиционного углеводородного сырья. Для понимания роли смол в агрегации асфальтенов важным фактором является исследование их межмолекулярных взаимодействий с использованием квантово-механических расчетов. Успешное решение этой задачи может дать дополнительный импульс к созданию новейших технологических подходов и материалов для повышения нефтеотдачи при разработке месторождений тяжелой нефти, а также увеличения глубины их переработки. Учитывая огромные ресурсы тяжелых нефтей, гораздо более широкие перспективы могут открыться в плане изучения возможности получения новых химических продуктов с использованием смол тяжелых нефтей в качестве сырья, как альтернативы синтетическим и биологическим аналогам.

## ГЛАВА 2

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1 Объекты исследования и реактивы

Объектами исследования были тяжелые нефти и природные битумы разновозрастных отложений месторождений Татарстана, Самарской области, различающиеся по физико-химическим характеристикам. Залежи ТН в каменноугольных отложениях (карбон) на глубине 500-1200 м разрабатываются традиционными скважинными методами. Залежи ТН в пермских отложениях (пермь) на глубине 80-300 м разрабатываются с использованием паротеплового воздействия.

Все нефти и природные битумы отделяли от эмульсионной воды и механических примесей центрифугированием при скорости вращения 3000 об/мин в течение 30-40 мин. Органические растворители квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.» дополнительно очищали и обезвоживали известными способами [161]. Растворители: гексан (ч.), бензол (х.ч.), ацетон (х.ч.), толуол (ч.д.а.) или (для спектроскопии х.ч.), этанол (ч.д.а.), хлороформ (ч.д.а.), изопропанол (х.ч.), ацетонитрил (х.ч.), петролейный эфир (фракция 40-70 °С), диметилформамид (х.ч.)

#### 2.2 Методики анализа и аппаратура

##### 2.2.1 Определение плотности нефти

Плотность нефти определяют по ГОСТ 3900-85 пикнометрическим способом. Для этого сначала определяют водное число пикнометра, затем рассчитывают плотность исследуемой нефти по формуле с учетом поправок:

$$\rho_{20}^{20} = (m_3 - m_2) / m,$$

где  $\rho_{20}^{20}$  – плотность нефти, г/см<sup>3</sup>;

$m_3, m_2$  – масса пикнометра с нефтью и пустого, соответственно, г;

$m$  – водное число пикнометра, г.

Расхождение между параллельными определениями плотности не превышает 0,0008.



### 2.2.2 Определение кинематической вязкости

Кинематическую вязкость нефти определяют по ГОСТ 33-82 с использованием вискозиметра типа ВПЖ-3. Время истечения нефти в вискозиметре определяют при  $t=20^{\circ}\text{C}$ . Кинематическую вязкость  $\nu$ ,  $\text{мм}^2/\text{с}$  или сСТ, вычисляют как среднее арифметическое по формуле:

$$\nu = C \cdot \tau,$$

где  $C$  – постоянная вискозиметра  $1,763 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ ;

$\tau$  – среднее время истечения нефти в вискозиметре, с.

Расхождения последовательных определений кинематической вязкости от среднего арифметического не превышают 1,2%.

### 2.2.3 Определение компонентного состава

Тяжелые нефти предварительно разгоняли с отбором фракции, выкипающей до  $200^{\circ}\text{C}$ . Выделение асфальтенов и смол проводилось по общепринятой методике [162]. Навеску нефти разбавляли 40-кратным по объему количеством *n*-гексана и тщательно перемешивали. Для полного осаждения асфальтенов раствор оставляли стоять в темном месте в течение 24 ч. Осадок асфальтенов отфильтровывали, переносили его в патрон из фильтровальной бумаги и помещали в аппарат Сокслета для отмывки асфальтенов от соэкстрагированных мальтенов. Промывку асфальтенов проводили *n*-гексаном до полного исчезновения окраски стекающего растворителя. Асфальтены, отмывые от окклюдированных мальтенов, вымывали из патрона бензолом, растворитель отгоняли и доводили асфальтены до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре  $80^{\circ}\text{C}$ .

Фильтрат мальтенов после отмывки асфальтенов присоединяли к основному раствору мальтенов, полученному при фильтровании асфальтенов, и удаляли часть *n*-гексана так, чтобы разбавление продукта растворителем соответствовало примерно отношению 1:3.

Разделение мальтенов на углеводороды (масла) и смолы проводилось с помощью колоночной хроматографии с использованием в качестве неподвижной фазы силикагеля марки АСКГ. Силикагель АСКГ предварительно прокаливали при температуре 160 °С в течение 7 ч и охлаждали в вакууме. В колонку диаметром 1 см и объемом 50 мл с краном поместили силикагель из расчета на 1 г навески 40 г силикагеля. Для снятия теплоты смачивания адсорбента силикагель пропитывали *n*-гексаном, взятым в количестве 200-250 мл. После этого заливают навеску мальтенов и выдерживают 2 ч для адсорбции мальтенов на силикагеле. Скорость ввода продукта в сорбент не должна превышать 100-120 мл/ч. Это достигается регулированием (с помощью крана) скорости отбора растворителя, которым пропитан силикагель.

Для десорбции масел в колонку через делительную воронку заливали смесь бензола и *n*-гексана в объемном соотношении 15:85 в количестве 750 мл и одновременно снизу колонки начинали отбор элюента со скоростью 175-200 мл/ч.

Смолы элюируются сначала бензолом в количестве 200 мл, а затем спиртобензольной смесью в количестве 200-250 мл. Соответственно получают бензольные и спиртобензольные смолы. Все полученные образцы масел и смол после отгонки растворителя высушивали в вакууме при 80 °С до постоянной массы. Содержание асфальтенов (А) и смол (С) в % мас. находили по формуле:

$$A = 100 \times m_1/m, C = 100 \times m_2/m$$

где  $m_1$  – масса асфальтенов, г;

$m_2$  – масса смол, г;

$m$  – навеска нефти, г.

Процентное содержание масел в нефти определяли по разности

$$100\% - (A + C) \% \text{ мас.}$$

#### 2.2.4 Определение содержания ванадия

Содержание ванадия и никеля определялось методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре с электротермической

атомизацией «МГА-1000». Дозирование жидкой пробы в графитовую кювету спектрометров производилось при помощи микродозаторов переменного объема. Содержание металлов рассчитывалось по калибровочным кривым, полученным с использованием в качестве эталонов стандартов (Oil based standard solution, Specpure) на углеводородной матрице производства Alfa Aesar, Specpure Vanadium (5000µg/g) и Nickel (5000µg/g).

### *2.2.5 Определение концентрации металлопорфириновых комплексов*

Содержание ванадилпорфиринов (ВП) в смолах и экстрактах определяли спектрофотометрически по интенсивности полосы поглощения при  $575\pm 5$  нм, используя в расчетах коэффициент экстинкции, равный  $2,9\cdot 10^4$  л/(моль·см). Формула для расчета концентрации ванадиловых комплексов имеет следующий вид [162, 163]:

$$C_{VO}=0,187\cdot H\cdot V/(A\cdot l)$$

где 0,187 – коэффициент пересчета, характеризующий поглощение среды;

H – высота максимума  $\alpha$ -полосы поглощения при  $575\pm 5$  нм;

A – навеска экстракта, г;

V – объем, до которого доводят порфириновый экстракт, мл;

l – толщина кюветы, см;

$C_{VO}$  – концентрация ванадиловых комплексов, мг/100г нефти.

Спектры снимали в диапазоне от 380 до 650 нм. Для учета поглощения компонентов непорфириновой структуры проводили базовую линию, аппроксимирующую фоновую кривую. Интенсивность полосы поглощения при 575 нм рассчитывали как разность между максимумом поглощения и фоновой кривой. Для съемки спектров использовали спектрофотометр PE-5400 UV Spectrophotometer (Экрос, Россия).

### *2.2.6 Определение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения металлопорфиринов в концентрате методом MALDI-TOF спектрометрии*

Масс-спектры МАЛДИ концентрата металлопорфиринов получены на масс-спектрометре UltraFlex III TOF/TOF (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany) в линейном режиме. Данные обрабатывали с помощью программы FlexAnalysis 3.0 (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Germany). Образец ионизировали излучением азотного лазера (длина волны 337 нм) с энергией 19 эВ. Фиксировали положительно заряженные ионы. Использовали металлическую мишень. В качестве матрицы использовали 1,8,9-тригидроксиантрацен. Молекулярные ионы ВП разных гомологов проявляются в виде пиков с массой  $374+14n$  а.е.м. (где  $n$  – число метиленовых групп в боковых заместителях).

### *2.2.7 Обработка ИК-спектров*

Инфракрасные спектры масел, смол, асфальтенов и фракций, полученных после хроматографического разделения порфиринового экстракта, регистрировали на инфракрасном Фурье спектрометре фирмы «Perkin-Elmer» в диапазоне  $4000-400$   $\text{см}^{-1}$ . Образцы ТН, смол и их фракций для записи ИК спектров помещали между окнами из КВг с фиксирующей толщиной слоя прокладкой. Образцы растворяли в небольшом объеме толуола, после чего раствор наносили постепенно на окно, испаряя растворитель после каждой порции. Базовую линию проводили при помощи программы OPUS. Интенсивности характеристичных полос рассчитывали от базовой линии. Далее по полученным величинам интенсивностей рассчитывали спектральные коэффициенты. Проведен анализ структурно-группового состава ТН, смол и их фракций на основе ИК-Фурье спектров с использованием спектральных коэффициентов (алифатичность, ароматичность, конденсированность, разветвленность, окисленность, осерненность).

Алифатичность ( $A_{\text{л}}$ )  $= (D_{720} + D_{1375}) / D_{1600}$  – отражает долю метиленовых и метильных групп по отношению к ароматическим C=C-связям, рассчитывается как отношение суммы интенсивности полос поглощения при 720 и 1380  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности полосы при 1600  $\text{см}^{-1}$ ;

Ароматичность ( $A_{\text{р}}$ )  $= D_{1600} / D_{720+1380}$  – отражает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C-H-связям в алифатических структурах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы при 1600  $\text{см}^{-1}$  к суммарной интенсивности полос поглощения при 720 и 1380  $\text{см}^{-1}$ ;

Разветвленность ( $R_{\text{з}}$ )  $= D_{1380} / D_{720}$  – отражает долю C-H-связей в метильных фрагментах по отношению к C-H-связям в метиленовых группах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы поглощения при 1380  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности полосы при 720  $\text{см}^{-1}$ ;

Конденсированность ( $K_{\text{н}}$ )  $= D_{1600} / D_{740+860}$  – отражает долю C=C-связей в ароматических фрагментах по отношению к C-H-связям в ароматических структурах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы при 1600  $\text{см}^{-1}$  к суммарной интенсивности полос поглощения при 740 и 860  $\text{см}^{-1}$ ;

Окисленность ( $O_{\text{к}}$ )  $= D_{1700} / D_{1600}$  – отражает долю карбонильных групп R-C=O (при наличии OH-группы) по отношению к C=C-связям в ароматических фрагментах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы поглощения при 1700  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности полосы при 1600  $\text{см}^{-1}$ ;

Осерненность ( $O_{\text{с1}}$ )  $= D_{1030} / D_{1600}$  и  $O_{\text{с2}} = D_{1160} / D_{1600}$  – отражают долю S=O-связей в сульфоксидных фрагментах (либо сульфонатах или сульфоновых кислотах при наличии полос поглощения в области 1260-1150  $\text{см}^{-1}$  и 700-600  $\text{см}^{-1}$ ) по отношению к C=C-связям в ароматических фрагментах, рассчитывается как отношение интенсивности полосы поглощения при 1030  $\text{см}^{-1}$  либо 1160  $\text{см}^{-1}$  к интенсивности полосы при 1600  $\text{см}^{-1}$ .

### 2.2.8 Определение элементного анализа

Элементный состав (C, H, N, S) определяли на высокотемпературном элементном анализаторе Euro EA3028-НТ-ОМ (Евровектор, Италия).

### 2.2.9 Определение коэффициента светопоглощения спектрофотометрическим методом

Оптическую плотность (D) асфальтенов, смол и их фракций определяли на спектрофотометре PE-5400 UV Spectrophotometer (Экрос, Россия) в видимой области спектра поглощения при 630 нм. Для измерений готовили растворы 0,05% асфальтенов и 0,5% смол и 2% раствора порфириновых экстрактов в толуоле марки х.ч. (для спектроскопии). Все измерения проводили в кюветах толщиной 1 см. Коэффициент светопоглощения (Ксп) рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{сп}} = D / 0,4343 \cdot c \cdot l,$$

где  $K_{\text{сп}}$  – коэффициент светопоглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;

D – оптическая плотность исследуемого объекта;

c – концентрация раствора, д.ед.;

l – толщина кюветы, см.

### 2.2.10 Экстракционное выделение концентрата металлопорфиринов полярными растворителями из смол

Навеску смол помещали в круглодонную колбу, добавляли экстрагент (N,N-диметилформамид, ацетон, изопропанол, ацетонитрил) в соотношении смолы : экстрагент = 1:10 и кипятили в течение 1 ч. При экстракции смол образуется осадок. После охлаждения полученную смесь фильтровали через бумажный фильтр. Остаток и экстракт высушивали под вакуумом и взвешивали. Выход экстракта (Э) в % мас. рассчитывали по формуле:

$$\text{Э} = 100 \times m_1/m$$

где  $m_1$  – масса экстракта, г;

m – навеска смол, г.

Полученные экстракты концентрировались на колонке, заполненной предварительно прокаленным силикагелем марки АСКГ. Экстракты растворялись в небольшом количестве толуола и помещались в колонку,

пропитанную 30 мл бензола для снятия теплоты смачивания. После того как экстракт впитался, приступали к разделению, используя в качестве элюента бензол и смесь бензол:хлороформ в соотношении 50:50 [163]. Полученные фракции растворяли в толуоле так, чтобы оптическая плотность полученного раствора находилась в области 0,5-3,0 в диапазоне 380-650 нм на спектрофотометре PE-5400 UV Spectrophotometer (Экрос, Россия).

### 2.2.11 Приготовление образцов для спектрофотометрических исследований

Влияние амфифилов на кинетику флоккуляции и осаждения нефракционированных асфальтенов непрерывно регистрировалось на спектрофотометре в кинетическом режиме при длине волны 610 нм. Как показано в таблице 2.1, к 1 мл толуола, содержащего 2 г/л асфальтенов ашальчинской нефти, добавляется 1 мл раствора в толуоле амфифила, содержащегося в количестве от 0 до 5 г/л, и этот раствор смешивается с *n*-гептаном в соотношении *n*-гептан/толуол 1,9 (3,8 мл *n*-гептана). В результате четыре разные концентрации добавок используются в смеси (1, 2, 3 и 5 г/л) при постоянной концентрации асфальтенов 2 г/л, с соотношением *n*-гептан/толуол – 1,9 для асфальтенов ашальчинской нефти.

Таблица 2.1 – Концентрации растворов асфальтенов и амфифилов

Концентрация	Ашальчинская ГН
Исходная в толуоле, г/л	
асфальтены	2
амфифил	1
амфифил	2
амфифил	3
амфифил	5
Конечная в смеси <i>n</i> -гептан/толуол, г/л	
асфальтены	0,4
амфифил	0,2
амфифил	0,4
амфифил	0,6
амфифил	1

### 2.2.12 Спектрофотометрическое исследование устойчивости асфальтенов

Спектрофотометрическое исследование устойчивости асфальтенов проводили на спектрофотометре PE-5400 UV Spectrophotometer (Экрос, Россия) с автоматической регистрацией оптической плотности во времени. Для определения устойчивости асфальтенов в системе осадитель/растворитель к раствору асфальтенов в толуоле с концентрацией 2 г/л добавляли осадитель (*n*-гептан) в соотношении *n*-гептан/толуол 1,9. Далее регистрировали изменение оптической плотности растворов при 610 нм в кинетическом режиме в течение 3600-7200 с (от начала дестабилизации системы в результате флокуляции асфальтенов и до наступления равновесного состояния после осаждения асфальтенов). Флокуляция асфальтенов фиксируется по увеличению видимого поглощения, а снижение концентрации асфальтенов в растворе в результате выделения их в отдельную фазу – по уменьшению видимого поглощения во времени.

### 2.3 Выделение азоторганических оснований

Из смол ТН выделены концентраты высокомолекулярных (ВМ) и низкомолекулярных (НМ) АО. Концентрирование АО проводили из гексанового раствора смол в соответствии со схемой (Рисунок 2.1), включающей стадии осаждения высокомолекулярных оснований газообразным хлористым водородом (К-1), доосаждения растворимых в углеводородной среде хлористоводородных солей высокомолекулярных АО с помощью диэтиламина (К-2), экстракции низкомолекулярных АО уксуснокислым раствором серной кислоты (К-3) и разделения высокомолекулярных оснований методом горячей экстракции *n*-гексаном на растворимые и нерастворимые в нем компоненты [115].



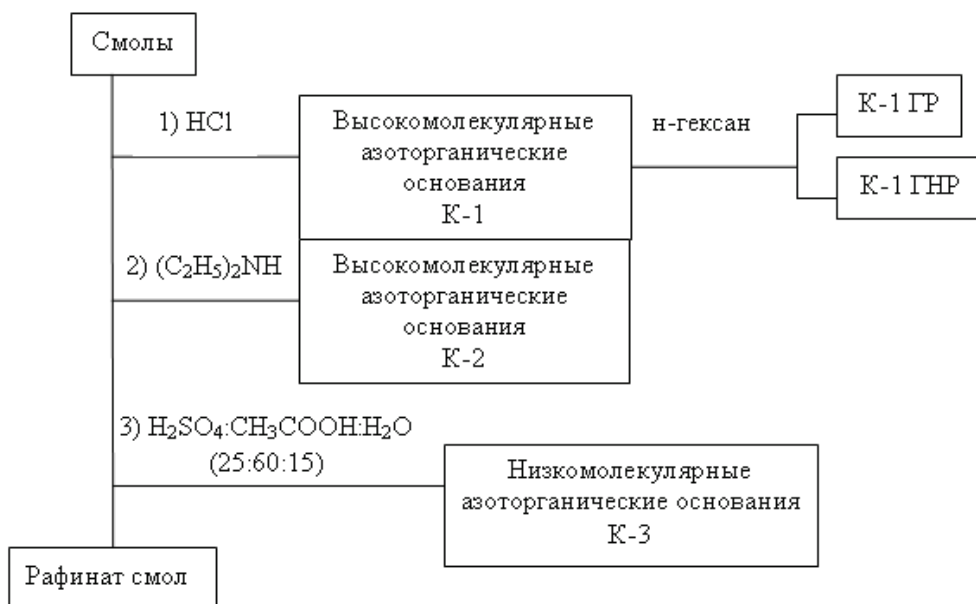
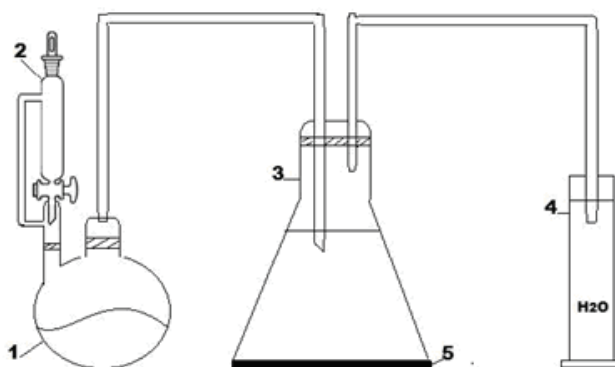


Рисунок 2.1 – Схема выделения и фракционирования азотистых оснований из смол

### 2.3.1 Выделение высокомолекулярных оснований

Газообразный  $\text{HCl}$  получали путем постепенного равномерного дозирования 49 г концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  к 53 г сухого  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поток газообразного  $\text{HCl}$  барботировали через 10 г смол, разбавленных в 10–15 раз гексаном в течение 40–60 мин при комнатной температуре и при перемешивании на магнитной мешалке (Рисунок 2.2).



1 – колба с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для получения газообразного  $\text{HCl}$ ; 2 – делительная воронка для дозирования  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 – коническая колба для смол; 4 – емкость для поглощения избыточного  $\text{HCl}$ ; 5 – магнитная мешалка

Рисунок 2.2 – Установка для выделения азотсодержащих оснований

Образовавшийся на стенках колбы черный осадок отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали гексаном от рафината. Сухой осадок растворяли в 50 мл хлороформа и разлагали с 50 см<sup>3</sup> 10%-го водного раствора КОН при перемешивании в течение 0,5 ч. Органический раствор регенерированных АО отделяли, промывали водой до pH 7, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Концентрат высокомолекулярных АО К-1 сушили до постоянной массы [164].

### *2.3.2 Выделение низкомолекулярных оснований*

Для экстракции готовили водно-уксуснокислый раствор серной кислоты с массовым соотношением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:CH<sub>3</sub>COOH:H<sub>2</sub>O, равным 25:60:15. К гексановому раствору смол, освобожденных от К-1 (рафинат 1), добавляли экстрагент в количестве 40–50 % от массы гексанового раствора мальтенов и перемешивали смесь в течение 1,0 ч при комнатной температуре. Затем реакционную смесь разделяли на кислотный слой (экстракт) и органический (рафинат 2). Экстракт нейтрализовали 10%-ным водным раствором КОН до pH=7. Регенерированные АО экстрагировали хлороформом, промывали водой, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель. Концентрат низкомолекулярных оснований К-3 сушили до постоянной массы. Рафинат 2 отмывали до pH=7, сушили над безводным сульфатом натрия и отгоняли растворитель.

### *2.3.3 Функциональный анализ*

Содержание N<sub>осн.</sub> определяли методом неводного ПТ с помощью потенциометра pH-673 и пары электродов: платинового и хлорсеребряного, заполненного насыщенным раствором хлористого лития в концентрированной уксусной кислоте [165].

В качестве титранта применяли уксуснокислый раствор хлорной кислоты. Концентрацию титранта определяли по титрованию модельного основания с известной концентрацией  $N_{\text{осн}}$ . Средой для титрования служила смесь толуола и концентрированной уксусной кислоты.

#### *2.3.4 Определение состава оснований методом хромато-масс-спектрометрии*

Состав АО К-1<sup>ГР</sup> и К-3 исследовали методом хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) на приборе DFS фирмы «Thermo Scientific» при энергии ионизирующих электронов – 70 eV, температуре ионизационной камеры – 270°C, температуре интерфейса – 270°C, температуре инжектора – 250 °C. Для хроматографического разделения использовали колонку DB-5MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, с толщиной фазы DB-5MS – 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий при постоянном расходе – 0,8 мл/мин. Программа термостата: начальная температура – 80°C (3 мин), подъем до 300°C (4 C/мин), выдержка при конечной температуре — 30 мин. Сканирование масс-спектров осуществлялось каждую секунду в диапазоне масс до 500 а.е.м. Реконструкцию молекулярно-массового разделения (масс-хроматограмм) различных типов соединений проводили с использованием характеристических ионов на основе хроматограмм по полному ионному току с помощью программы Xcalibur. Для идентификации индивидуальных соединений использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST 02.

#### **2.4 Экстракционное выделение органических кислот**

Метод основан на превращении органических кислот, входящих в состав смол, в калиевые соли, удалении из полученного раствора неомыляемых УВ (масел) путем экстракции петролейным эфиром, в котором нерастворимы соли органических кислот, подкислении полученного раствора солей серной кислотой и экстракцией выпавших в осадок органических кислот петролейным эфиром (Рисунок 2.3) [115, 166].

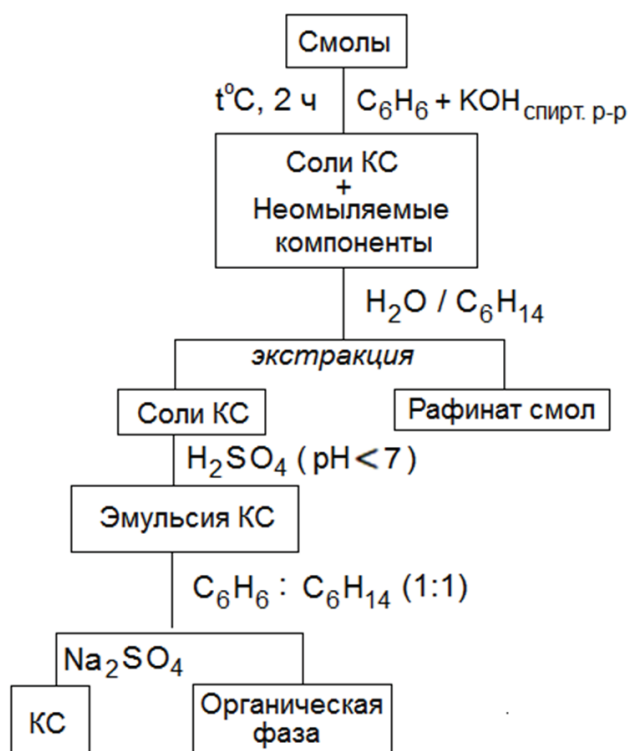


Рисунок 2.3 – схема выделения кислородсодержащих соединений из смол

Навеску смол 10 г помещали в круглодонную колбу емкостью 250 мл, добавили 30 мл бензола, а затем 30 мл 0,75 N раствора KOH в этиловом спирте. Содержимое кипятили в течение 2 ч с обратным холодильником. Полученный раствор охлаждали, переносили в делительную воронку и приливали к нему 50 мл дистиллированной воды. В воронку добавляли 50 мл *n*-гексана и проводили экстракцию неомыляемых компонентов (масел) из раствора. Данную процедуру проводили трижды, обе фракции (водно-спиртовая с солями органических кислот и алкановая с неомыляемыми веществами) собирали количественно в плоскодонные колбы на 100 и 250 мл, соответственно. Фракция с *n*-гексаном целиком упаривали, а полученная смесь УВ использовали далее для извлечения *n*-алкана адсорбционным методом. Спирто-щелочной экстракт упаривали, и полученные соли растворяли в 50 мл дистиллированной воды. К раствору прикапывали 1 М серную кислоту до кислой реакции на метиловый оранжевый. Выделившиеся в виде эмульсии органические кислоты экстрагировали смесью равных количеств *n*-гексана и бензола в делительной воронке (объем органической фазы – 50 мл, процедура проводится трижды). Фракции с

органической фазой промывали водным раствором поваренной соли до отрицательной реакции промывной воды на минеральную кислоту (метилоранж). Раствор органических кислот обезвоживали над безводным сульфатом натрия и высушивали при 100°C до постоянной массы. По массе полученных кислот оценивается их выход.

## 2.5 Выделение серосодержащих соединений из смол

Выделение сернистых соединений смол методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на силикагеле, модифицированном хлоридом никеля проводили при комнатной температуре при соотношении образец:адсорбент равном 1:40 по массе. В качестве адсорбента использовали силикагель, модифицированный  $\text{NiCl}_2$  [167]. К 100 г силикагеля марки АСК, предварительно прокаленного в течение 2 ч при 90-100°C, добавляли рассчитанное количество  $\text{NiCl}_2$  (5%), растворенного в 100  $\text{см}^3$  дистиллированной воды. Смесь тщательно перемешивали и сушили полученную массу 4 ч при 95 °C в сушильном шкафу. За 24 ч до использования адсорбент прокаливали при 200°C в течение 6 ч. В качестве элюентов применяли: бензол и смесь растворителей (1:1 по объему) этиловый спирт:хлороформ. Скорость элюирования составляла 120  $\text{см}^3/\text{ч}$ . Контроль за процессом хроматографического разделения осуществляли по показателю преломления и по УФ-спектрам хроматографических фракций. Отгоняли растворители из элюатов на роторном испарителе и получали соответствующие фракции – ароматическая (АФ) и полярная (ПФ).

## 2.6 Комплексообразование с солями переходных металлов

Навески объектов массой по 0,1 г растворяли в минимальном количестве бензола (1 мл). К полученному раствору добавляли раствор соли в одном из полярных растворителей (этанол или ДМФА) в таком количестве, чтобы мольное соотношение соль/азот составляло 1:1 или 2:1 и тщательно

перемешивали. Полученный раствор разбавляли гексаном в количестве 40 мл/г исходного компонента и оставляли на сутки в темном месте. Образовавшийся осадок фильтровали, промывая гексаном, растворяли в хлороформе и удаляли соль экстрагированием водой на делительной воронке. Хлороформный раствор сушили над безводным  $\text{CaCl}_2$ . Растворитель отгоняли и доводили остаток и фильтрат до постоянной массы в вакуум-сушильном шкафу при температуре 80 °С.

## **2.7 Очистка ванадилпорфиринов методом фракционирования на сульфокатионите**

Измельченный сульфокатионит КУ-2-8 (2,5 г) помещали в короткую колонку с внутренним диаметром 15 мм и пропитывали гексаном. Затем вносили 2,5 мг ванадилпорфиринового концентрата и проводили градиентное элюирование со ступенчатым увеличением полярности элюента. Объем элюента на каждой ступени 20 мл, элюирование проводили под избыточным давлением от 0,2 до 1,5 атм, обеспечивающим скорость элюирования – 1 мл·мин<sup>-1</sup> (чем выше полярность элюента, тем более высокое давление необходимо). Элюент готовили из хлороформа и гексана и постепенно увеличивали процентное содержание хлороформа в гексане по следующей схеме: 0, 2, 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100%. Остатки ванадилпорфиринов вымывали из колонки 10%-ным раствором изопропилового спирта в хлороформе. Для извлечения ванадилпорфиринов из концентрата по оптимизированной (упрощенной) методике состав элюента меняли в следующем порядке: 10%-ный раствор хлороформа в гексане, чистый хлороформ, 10%-ный изопропиловый спирт в хлороформе. Объем элюента на каждой ступени 20 мл. Для предварительного кондиционирования колонки с сульфокатионитом через нее пропускали 50 мл 10%-ного раствора хлороформа в гексане.

## **Выводы по главе 2**

В экспериментальной части 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 ванадилпорфиринов с галогенидом металла и очистки нефтяных порфиринов с помощью сульфокатионита.

### ГЛАВА 3

## ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ГЕТЕРОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ В СМОЛАХ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ВАНАДИЯ

Доля тяжелых, высоковязких нефтей в общем балансе добываемой продукции неуклонно растет, особенно в ряде регионов с падающей добычей. Тяжелые нефти отличаются повышенным содержанием асфальтено-смолистых компонентов и гетероатомов — серы, азота и кислорода, а также ванадия [16]. Эти особенности определяют необходимость самостоятельной переработки тяжелых нефтей, так как традиционные технологии в существующих схемах нефтеперерабатывающих заводов не позволяют достигать требуемой эффективности для подобного сырья.

Для нефтей различных месторождений количественное распределение гетероатомных (N, S, O) компонентов между асфальтенами и смолами может существенно различаться [13, 18, 70, 82]. До настоящего времени информация по содержанию гетероатомных компонентов, а также ванадия и соответствующих металлокомплексов в смолах ТН и их фракциях имеет разрозненный и несистемный характер [168-170]. Поэтому необходимо системное исследование данного вопроса на большом количестве объектов, что позволило бы повысить эффективность освоения такого нетрадиционного углеводородного сырья, а также разработать научные основы для технологий получения концентратов нефтяных гетероатомных компонентов и металлокомплексов.

### 3.1 Содержание ванадия в смолах тяжелых нефтей

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) (Таблица



3.1). В настоящее время месторождения Каражанбас и Ашальчинское разрабатываются с применением технологии паро-гравитационного дренирования в системе парных горизонтальных скважин. Образец ТН Мордово-Кармальского месторождения получен в 2010г., поскольку в это время разработка осуществлялась с использованием внутрипластового горения, но с 2011г. этот объект законсервирован. Разработка Ярегского месторождения осуществляется термошахтным методом. Образцы ТН Екатериновского и Горского месторождений получены из разведочных скважин. Остальные месторождения разрабатываются традиционными скважинными методами.

Основным фактором, влияющим на различие состава и свойств ТН различных групп является отличие в окислительно-восстановительной обстановке в залежи в процессе их формирования. Так называемые первичные, нормальные нефти карбона (первая группа) Волго-Уральского региона формировались в стадии катагенетического преобразования осадков в условиях благоприятной восстановительной обстановки [171]. Для второй группы ТН по причине относительно небольшой глубины залегания, особое влияние на формирование в пермских отложениях оказали гипергенные процессы (биохимические и химические процессы окисления) [9].

ТН пермских отложений по своим характеристикам отличаются от карбоновых меньшим содержанием легких (н.к.-200 °С) фракций и в целом, более высоким содержанием смолисто-асфальтовых соединений, что является причиной более высокой плотности. Содержание асфальтенов в изучаемых ТН пермских отложений варьируется в пределах 3,5 – 21,2 % мас., а содержание смол – от 21,3 до 37,5 % мас. Для исследуемых ТН карбоновых отложений интервалы содержания асфальтенов и смол перекрываются: содержание асфальтенов изменяется в пределах 5–20,0 % мас., а содержание смол – 21,9–37,2 % мас.

Полученные результаты по определению концентраций ванадия в тяжелых нефтях и соответствующих им смолах представлены в Таблице 3.2.

Таблица 3.1 – Плотность и компонентный состав исследуемых тяжелых нефтей карбоновых и пермских отложений

№ п/п	Месторождение, № скв.	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Содержание, % мас.			
			Фракции н.к.-200 °С	Масла	Смолы	Асфальтены
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
16	Сморозинское, сбор	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

Таблица 3.2 – Содержание ванадия в ТН и смолах разновозрастных отложений

№ п/п	Месторождение	Содержание V, % мас.	
		Нефть	Смолы
Карбоновые отложения			
1	Аделяковское, 8688	0,072	0,120
2	Аксеновское, 4	0,046	0,104
3	Булатовское, 8	0,047	0,088
4	Булатовское, 9	0,051	0,094
5	Булатовское, 10	0,050	0,112
6	Зареченское, 26	0,038	0,087
7	Зюзеевское, 942	0,067	0,140
8	Казаковское, 40	0,069	0,109
9	Казаковское, 50	0,064	0,116
10	Луговое, 04	0,057	0,093
11	Майоровское, 58	0,063	0,114
12	Майоровское, 59	0,065	0,107
13	Майоровское, 133	0,051	0,110
14	Майоровское, 600	0,037	0,098
15	Марьинское, 64	0,070	0,096
16	Смородинское, сборн	0,057	0,124
17	Смородинское, 254	0,084	0,140
18	Стреловское, 83	0,057	0,104
19	Стреловское, 92	0,050	0,101
20	Юганское, 100	0,050	0,119
21	Юганское, 403	0,041	0,110
Пермские отложения			
22	Ашальчинское, 232	0,023	0,043
23	Горское, 134	0,043	0,049
24	Екатериновское, 6072	0,037	0,061
25	Каражанбас	0,019	0,031
26	Мордово-Кармальское, 177	0,025	0,034
27	Ярегское	0,004	0,007

Содержание V в ТН варьирует в широком диапазоне значений: 0,004–0,084 % мас. (40–840 г/т). 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. Анализ влияния

содержания смол на изменение содержания ванадия в исследованных нефтях и в самих смолах не обнаруживает четко выраженных корреляций (Рисунки 3.1, 3.2). Однако с ростом содержания ванадия в нефтях содержание данного металла в смолах также пропорционально увеличивается (Рисунок 3.3).

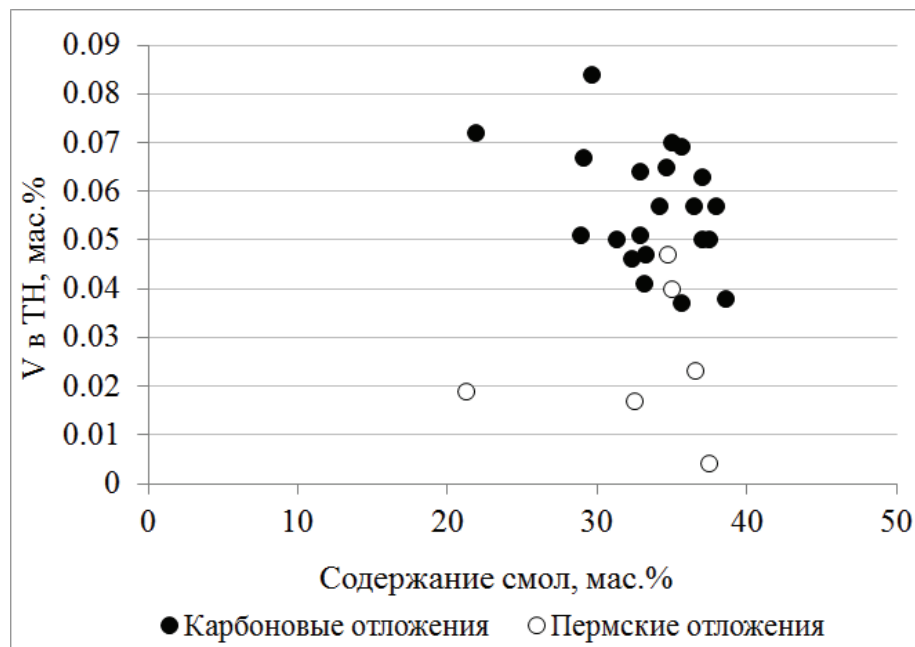


Рисунок 3.1 – Изменение содержания ванадия в ТН в зависимости от содержания смол

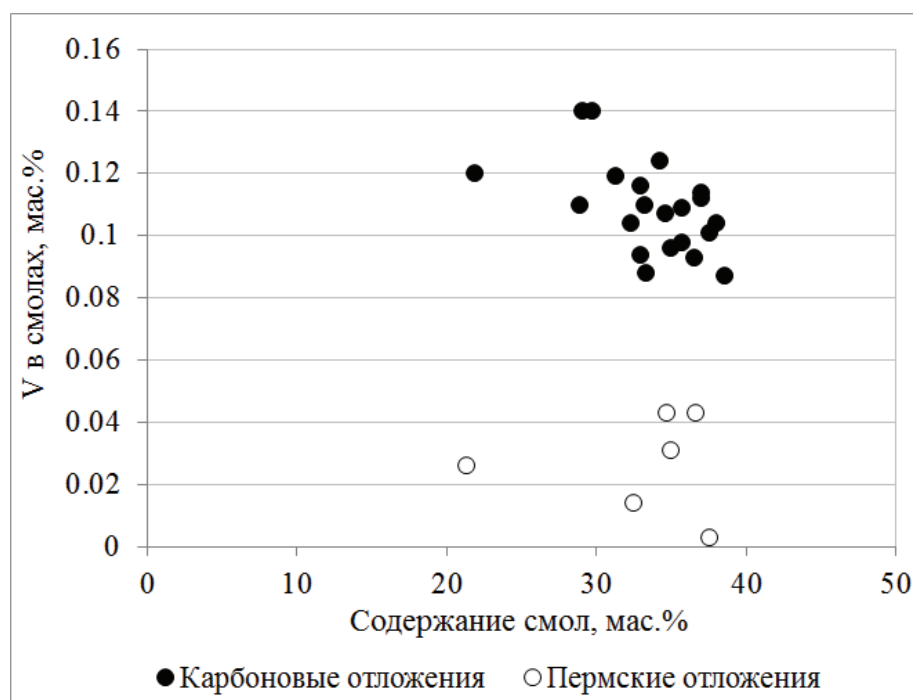


Рисунок 3.2 – Изменение содержания ванадия в смолах в зависимости от содержания смол

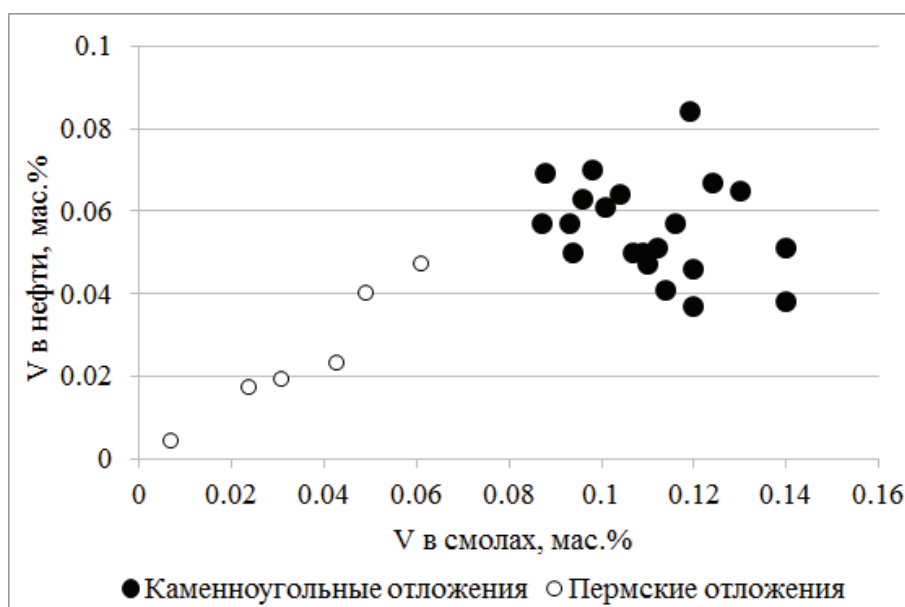


Рисунок 3.3 – Изменение содержания ванадия в нефти в зависимости от содержания ванадия в смолах

Рассчитана доля  $V$  в смолах от его потенциального содержания в нефти на основе имеющихся данных по содержанию  $V$  в исходных ТН и соответствующих им смолах (Таблица 3.3).

Для ТН карбоновых отложений доля ванадия в смолах от общего содержания ванадия в нефти находится в интервале от 36,5 до 94,5 % мас. Максимальное концентрирование ванадия приходится на смолы ТН Майоровское, скв. 600. Доля ванадия в смолах ТН пермских отложений от общего содержания ванадия в нефти варьируется в диапазоне 26,8–68,4 % мас. Концентрирование ванадия с учетом выхода фракции смол максимально для смол ТН Ашальчинского месторождения.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что для смол, выделенных из ТН карбоновых отложений, в отличие от смол ТН пермских отложений наблюдаются максимальные содержания ванадия, а также наибольшее концентрирование ванадия в смолах с учетом выхода фракций смол. Таким образом, разделение по группам прослеживается так же отчетливо. Одной из причин высокого содержания ванадия в ТН карбоновых отложений, в отличие от ТН пермских отложений является отличие в окислительно-восстановительной обстановке залежей в процессе их формирования.

Таблица 3.3 – Доля ванадия в смолах от содержания ванадия в исследуемых ТН с учетом выхода смол

№ п/п	Месторождение	Доля V в смолах, % мас.
Карбоновые отложения		
1	Аделяковское, 8688	36,5
2	Аксеновское, 4	72,9
3	Булатовское, 8	62,4
4	Булатовское, 9	60,7
5	Булатовское, 10	82,8
6	Зареченское, 26	88,3
7	Зюзеевское, 942	60,8
8	Казаковское, 40	56,4
9	Казаковское, 50	59,7
10	Луговое, 04	59,5
11	Майоровское, 58	67,0
12	Майоровское, 59	56,9
13	Майоровское, 133	62,3
14	Майоровское, 600	94,5
15	Марьинское, 64	48,1
16	Смородинское, сборн	74,3
17	Смородинское, 254	49,5
18	Стреловское, 83	69,3
19	Стреловское, 92	75,8
20	Юганское, 100	74,6
21	Юганское, 403	89,1
Пермские отложения		
22	Ашальчинское, 232	68,4
23	Горское, 134	31,7
24	Екатериновское, 6072	27,1
25	Каражанбас	29,1
26	Мордово-Кармальское, 177	26,8
27	Ярегское	28,1

Таким образом, выявленные особенности по содержанию ванадия в смолах ТН позволяют прогнозировать распределение данного металла в составе продуктов промышленных процессов деме­таллизации применительно к ТН различного состава.

### 3.2 Распределение ванадия и ванадилпорфиринов при фракционировании смол

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 ( $R_1$ ) и спирто-бензольных ( $R_2$ ) фракций. В результате для ТН показано, что доля бензольных смол всегда больше и, соответственно, среднее значение  $R_1/R_2$  для ТН карбоновых отложений составляет 1,73, а для ТН пермских отложений 1,35 (Таблица 3.4). Однако для смол ТН карбоновых отложений содержание спирто-бензольных смол, характеризующиеся как полярные, заметно ниже, чем для ТН пермских отложений. Это связано, в определенной степени с процессами нефтеобразования в условиях раннего и среднего катагенеза, когда температурное воздействие не способствует образованию термически неустойчивых спирто-бензольных смол.

Таблица 3.4 – Выход фракций ( $R_1$  и  $R_2$ ) смол ТН и их соотношение

№ п/п	Месторождение, № скв.	Выход, % мас.		$R_1/R_2$
		$R_1$	$R_2$	
Карбоновые отложения				
1	Аделяковское, 8688	62,7	37,3	1,7
2	Казаковское, 50	63,8	36,2	1,8
3	Майоровское, 133	66,0	34,0	1,9
4	Юганское, 403	59,6	40,4	1,5
Пермские отложения				
5	Ашальчинское, 232	54,8	45,2	1,2
6	Горское, 134	61,7	38,3	1,6
7	Екатериновское, 6072	52,0	48,0	1,1
8	Каражанбас	59,8	40,2	1,5

При сравнении распределения ванадия по фракциям смол выявлено, что концентрирование металла происходит преимущественно в бензольных смолах ( $R_1$ ) (Таблица 3.5).

Таблица 3.5 – Содержание ванадия во фракциях ( $R_1$ ,  $R_2$ ) смол

№	Месторождение, № скв.	Содержание V, % мас.	
		$R_1$	$R_2$
Карбоновые отложения			
1	Аделяковское, 8688	0,160	0,058
2	Казаковское, 50	0,150	0,056
3	Майоровское, 133	0,119	0,088
4	Юганское, 403	0,140	0,087
Пермские отложения			
5	Ашальчинское, 232	0,054	0,031
6	Горское, 134	0,055	0,025
7	Екатериновское, 6072	0,038	0,023
8	Каражанбас	0,029	0,021

Величины содержания металла в смолах  $R_1$  по сравнению со смолами  $R_2$  для ТН пермских отложений отличаются незначительно. В случае смол ТН карбоновых отложений содержание ванадия в бензольных смолах в среднем почти в два раза больше, чем в спирто-бензольных.

При сравнении распределения ванадия по фракциям смол для ТН различных продуктивных комплексов можно отметить следующие особенности:

- для ТН карбоновых отложений содержание ванадия в бензольных смолах составляет 0,119–0,160 % мас., что в среднем в 3,5 раза больше, по сравнению с содержанием ванадия в бензольных смолах ТН пермских отложений (0,029–0,055 % мас.);
- для ТН карбоновых отложений содержание ванадия в спирто-бензольных смолах составляет 0,056–0,088 % мас., что в среднем в 2,8 раза больше, по сравнению с содержанием ванадия в спирто-бензольных смолах ТН пермских отложений (0,021–0,031 % мас.).

В случае исследуемых исходных смол, выделенных из ТН разновозрастных отложений, существует прямая зависимость содержания ванадия и содержания ВП с величиной достоверности аппроксимации 0,89 (Рисунок 3.4).



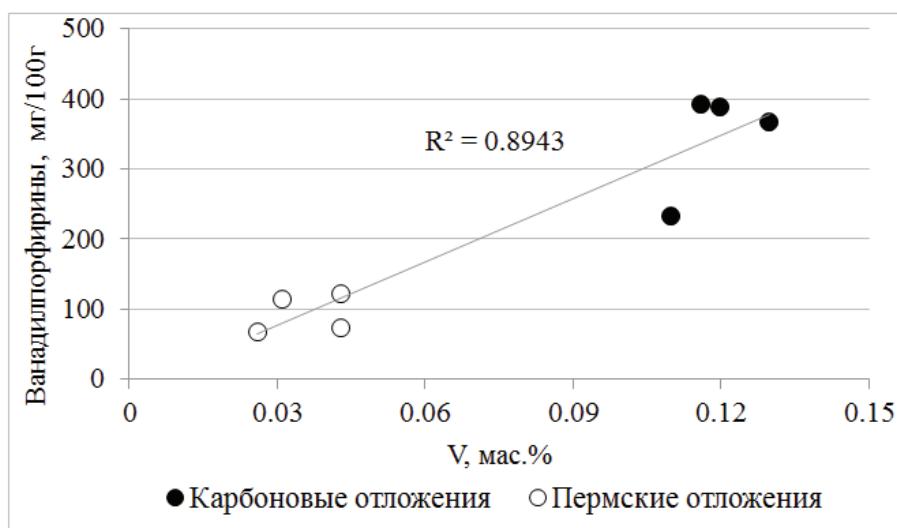


Рисунок 3.4 – Зависимость содержания ванадилпорфиринов от содержания ванадия в смолах ТН

Таким образом, можно утверждать, что основная доля ВП в случае всех исследованных ТН независимо от принадлежности к конкретному продуктивному комплексу концентрируется в бензольных смолах. Величина достоверности аппроксимации для зависимости содержания ВП от содержания ванадия во фракциях смол  $R_1$  выше, чем во фракции смол  $R_2$  и составляет 0,93 (Рисунки 3.5, 3.6). Это подтверждается результатами анализа по содержанию ВП во фракциях смол методом оптической спектроскопии. На Рисунке 3.7 представлено содержание ВП во фракциях смол для ТН карбоновых и пермских отложений.

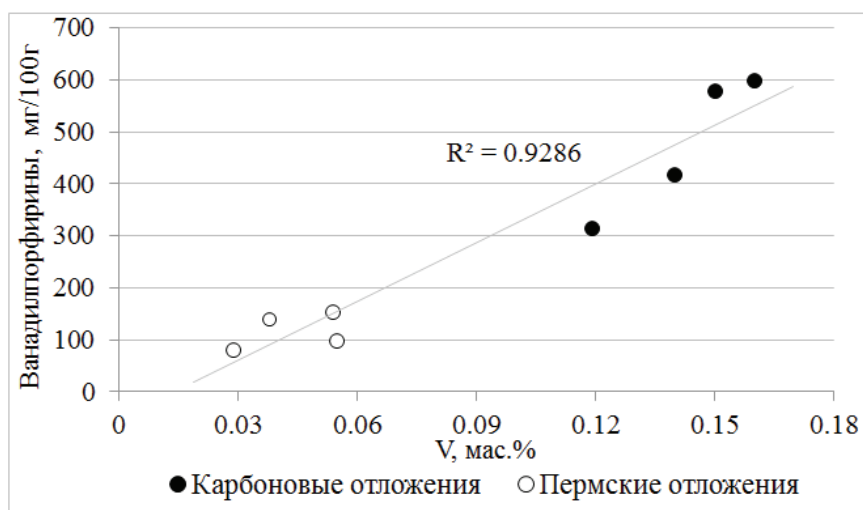


Рисунок 3.5 – Зависимость содержания ванадилпорфиринов от содержания ванадия в бензольных смолах ТН

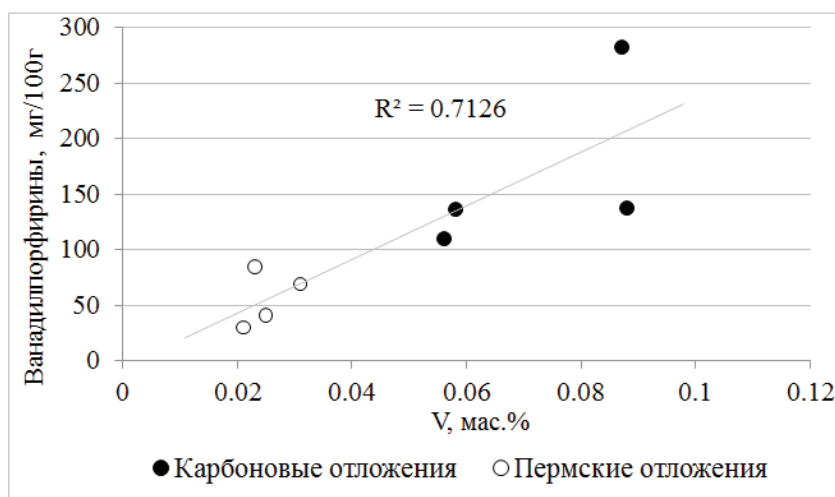


Рисунок 3.6 – Зависимость содержания ванадилпорфиринов от содержания ванадия в спирто-бензольных смолах ТН

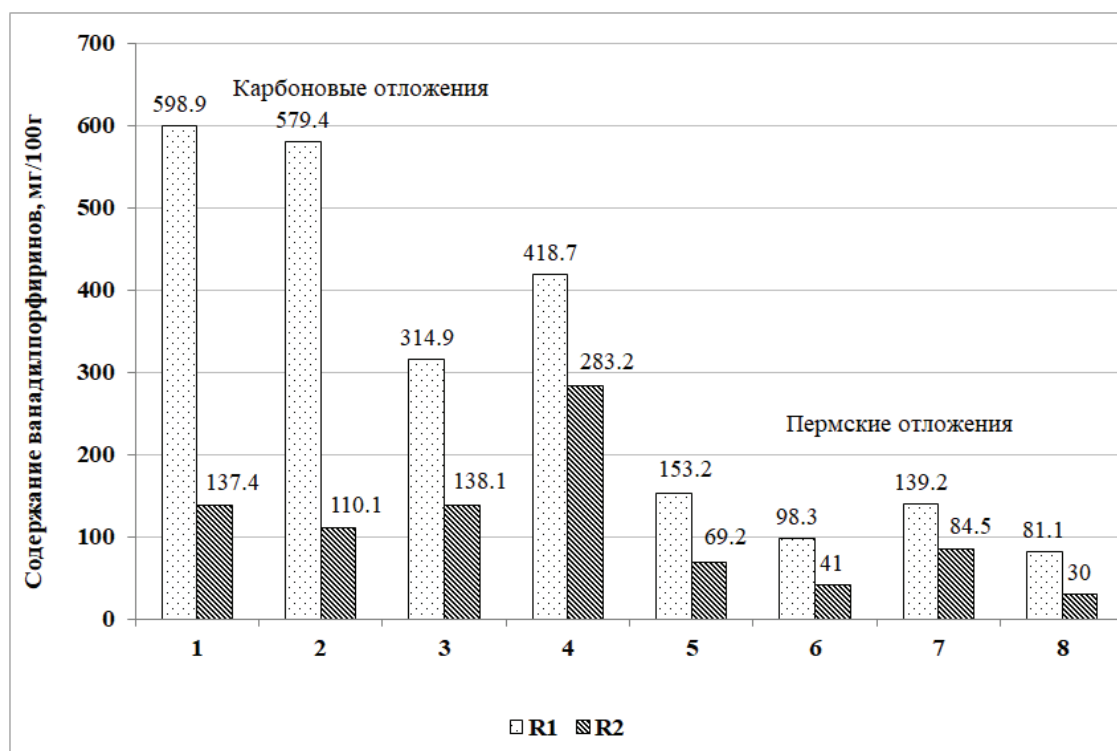


Рисунок 3.7 – Содержание ванадилпорфиринов во фракциях (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>) смол

При сравнении распределения ванадилпорфиринов между фракциями смол ТН различных продуктивных комплексов следует отметить следующие особенности:

- в случае ТН карбоновых отложений содержание ВП в бензольных смолах составляет 314,9–598,9 мг/100 г, что в среднем в 3,9 раза больше по сравнению с содержанием ВП в бензольных смолах ТН пермских отложений (81,1–153,2 мг/100 г);

- в случае ТН карбоновых отложений содержание ВП в спирто-бензольных смолах составляет 110,1–283,2 мг/100 г, что в среднем в 3,5 раза больше по сравнению с содержанием ВП в спирто-бензольных смолах ТН пермских отложений (30,0–84,5 мг/100 г).

По соотношению интенсивности полос поглощения  $K=\alpha/\beta$  (Рисунок 3.8) в спектрах можно определить преобладающий тип ВП в смолах и их фракциях. Максимум поглощения ВП в спектрах наблюдается в области 570 нм ( $\alpha$ -полоса) и 530 нм ( $\beta$ -полоса). Считается [117, 172-174], что до значений 1,3 (Зона 3) преобладающими являются (ДФЭП), от 1,3 до 2,00 – порфирины смешанного типа: ДФЭП и этиопорфирины (Зона 2), а выше 2,0 – этиопорфирины (Зона 1) (Рисунок 3.9).

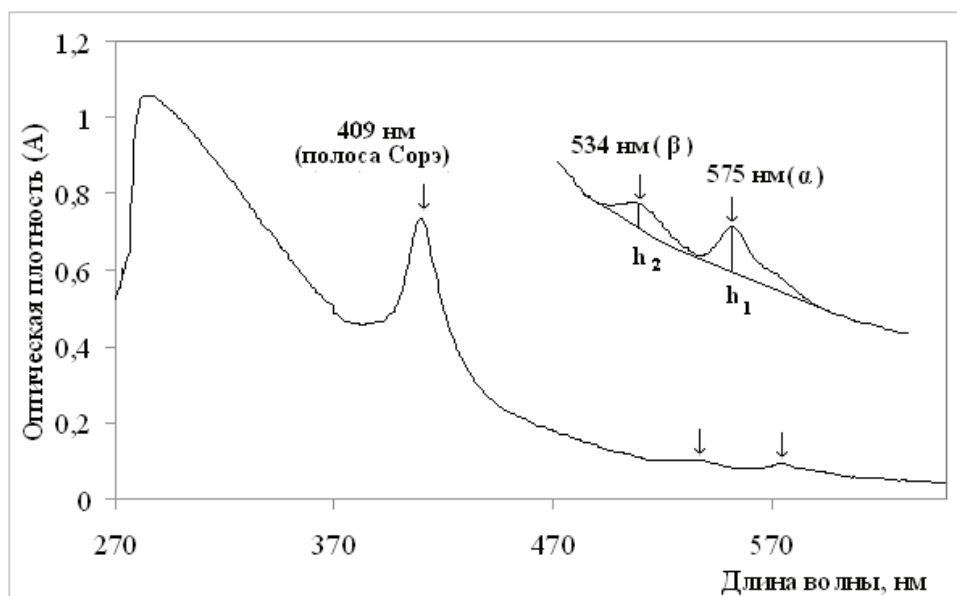


Рисунок 3.8 – Спектр оптического поглощения смол

По соотношению интенсивности полос поглощения было определено, что для бензольных смол значения показателя  $K$  выше (в среднем в 1,4 раза выше), чем для спирто-бензольных смол во всех исследованных ТН (Рисунок 3.9). Было установлено, что в составе бензольных и спирто-бензольных смол ТН пермских отложений преобладают порфирины этио-типа. В составе смол ТН карбоновых отложений содержится смесь порфиринов ДФЭП- и этио-типа. Однако в составе бензольных смол ТН Майоровского и Юганского месторождений наблюдается преобладание порфиринов этио-типа.

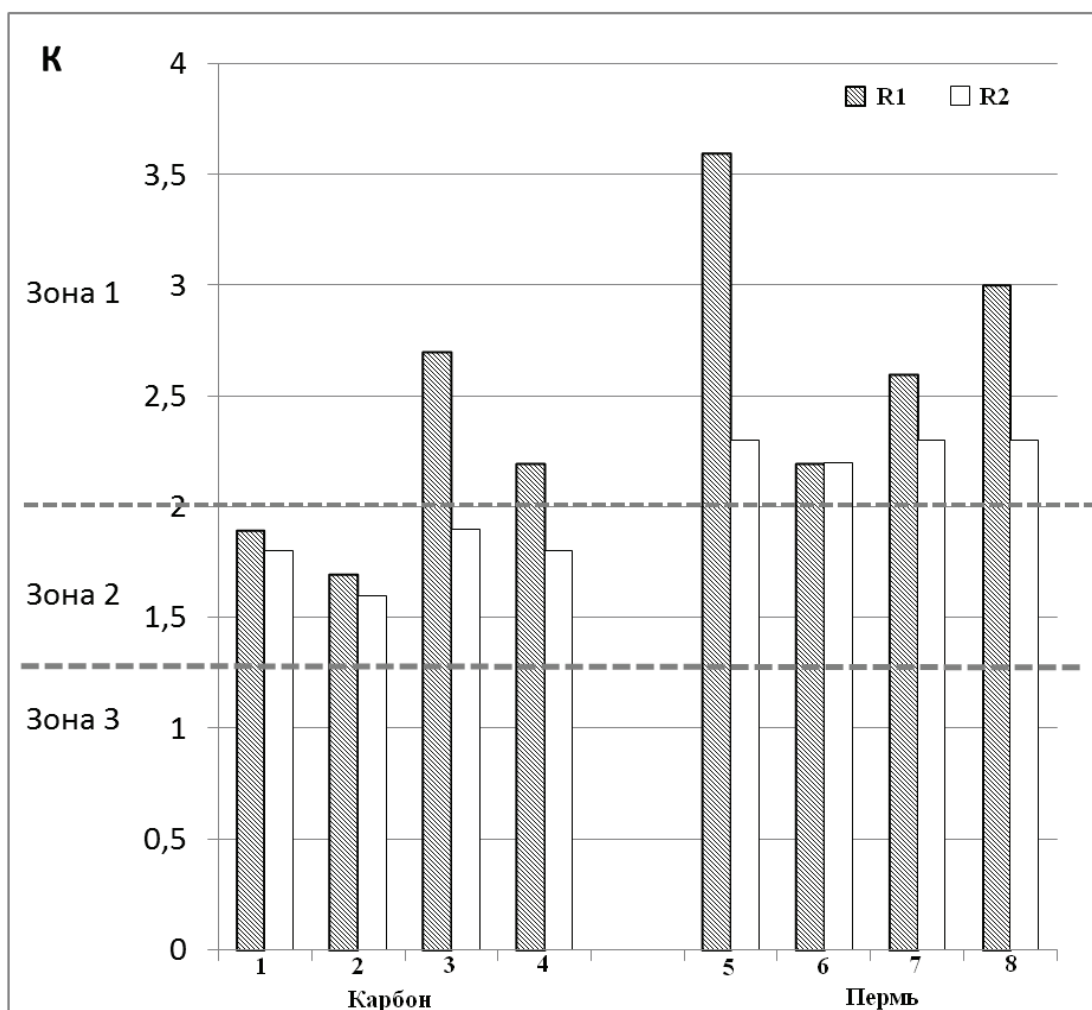


Рисунок 3.9 – Значения показателя К для фракций смол ( $R_1$ ,  $R_2$ ) для ТН

Для смесей ванадилпорфиринов в составе фракций смол ТН карбоновых отложений было вычислено процентное содержание этио- и ДФЭП-порфиринов по формулам (1) и (2):

$$(\alpha | \beta) \text{ДФЭП} * n \text{ДФЭП} + (\alpha | \beta) \text{Этио} * n \text{Этио} = (\alpha | \beta) \text{mix} \quad (1)$$

$$n \text{ДФЭП} + n \text{Этио} = 1 \quad (2)$$

Результаты вычисления содержания этио- и ДФЭП-порфиринов в смесях показывают, что доля ванадилпорфиринов ДФЭП-типа в бензольных смолах для ТН карбоновых отложений представлена на 0–43 %, а в спирто-бензольных – на 15–57 % (Таблица 3.6). Таким образом, для спирто-бензольных смол наблюдается наличие порфиринов ДФЭП-типа для всех исследованных ТН карбоновых отложений, в то время как для бензольных смол ТН Майоровского и Юганского месторождений содержание порфиринов данного типа полностью

отсутствует. В составе как бензольных, так и спирто-бензольных смол ТН пермских отложений наблюдается полное отсутствие ванадилпорфиринов ДФЭП-типа.

Таблица 3.6 – Содержание ванадилпорфиринов ДФЭП- и этио-типа во фракциях ( $R_1$ ,  $R_2$ ) смол ТН разновозрастных отложений

№ п/п	Месторождение, № скв.	$R_1$		$R_2$	
		Содержание, %			
		ДФЭП	Этио	ДФЭП	Этио
Карбоновые отложения					
1	Аделяковское, 8688	15	85	29	71
2	Казаковское, 50	43	57	57	43
3	Майоровское, 133	отс.	100	15	85
4	Юганское, 403	отс.	100	29	71
Пермские отложения					
5	Ашальчинское, 232	отс.	100	отс.	100
6	Горское, 134	отс.	100	отс.	100
7	Екатериновское, 6072	отс.	100	отс.	100
8	Каражанбас	отс.	100	отс.	100

По данным проведенных исследований при разделении смол ( $R_0$ ) ТН различных продуктивных комплексов методом колоночной хроматографии на силикагеле на бензольные и спирто-бензольные смолы выявлены особенности содержания и распределения ванадия и ванадилпорфиринов между фракциями смол:

- для ТН, независимо от принадлежности к группам, наблюдается, что выход бензольных смол больше выхода спирто-бензольных смол;
- в бензольных ( $R_1$ ) и спирто-бензольных ( $R_2$ ) смолах ТН обеих групп наблюдается прямо-пропорциональное увеличение содержания ванадия с ростом содержания соответствующего металла в ТН;
- содержание ванадия и ванадилпорфиринов в бензольных смолах для всех исследованных ТН выше, чем в спирто-бензольных смолах;

Таким образом, с учетом более высокого выхода фракции бензольных смол, ванадий и ванадилпорфирины преимущественно концентрируются в составе данной фракции. На основе спектров поглощения, полученных с помощью оптической спектроскопии, установлено, что основным типом

ванадилпорфиринов для фракций смол ТН пермских отложений является этиотип. Во фракциях смол ТН карбоновых отложений присутствуют ванадилпорфирины ДФЭП-типа. По рассчитанным данным определено, что большая часть порфиринов ДФЭП-типа концентрируется преимущественно в составе спирто-бензольных смол.

### **3.3 Структурно-групповой состав и молекулярно-массовое распределение смол и их фракций с различным содержанием ванадия**

В настоящее время для установления состава и структуры нефтяных объектов используются различные современные физико-химические методы исследования. Среди них, наиболее информативными считаются такие методы исследования, как ИК-Фурье спектроскопия и масс-спектрометрический анализ МАЛДИ. Это подтверждается в ряде публикаций [33, 38, 105, 106] при изучении структуры асфальтенов. Состав и строение нефтяных смол имеют много общего с асфальтенами – прежде всего, в сходстве элементов структуры углеродного скелета; ароматических гетероциклических соединений с алифатическими заместителями [43, 175, 176]. Поэтому смолы, подобно асфальтенам, изучаются тем же комплексом методов исследования.

Метод ИК-Фурье спектроскопии позволяет характеризовать фракции смол с точки зрения наличия в своем составе различных функциональных групп и выявлять ряд особенностей структурно-группового состава в зависимости от типа исходной нефти [177].

Для всех исследуемых смол в ИК-спектрах наблюдаются основные полосы поглощения (п.п.), характерные для всех нефтяных объектов:

- интенсивная п.п. с максимумами в области  $1450-1470\text{ см}^{-1}$ , вызванная деформационными колебаниями С-Н связей в метиленовых (-CH<sub>2</sub>-) группах в молекулах алифатических углеводородов и в боковых цепях нафтеновых ароматических углеводородов и их производных.

- п.п. средней интенсивности с максимумом в области  $1370-1385\text{ см}^{-1}$ , вызванная симметричными колебаниями С-Н связей в  $-\text{CH}_3$  группах углеводородов и их производных.
- интенсивные п.п. при  $2922$  и  $2850\text{ см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп.

Особенностью ИК-спектров смол (Рисунок 3.10), на примере смол ТН Ашальчинского месторождения, является достаточно высокая интенсивность полос поглощения (п.п.) в области  $3470-3430$ ,  $1030\text{ см}^{-1}$ , отвечающих характерным колебаниям связей в различных функциональных группах О-Н, N-H, S=O (фенолы, карбазолы и сульфоксиды). По литературным данным известно, что в составе смол присутствуют и кислородсодержащие соединения [178]. Так, в ИК-спектре смол дополнительно проявляется слабая п.п. при  $1645\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям С=О группы, сопряженной с ароматическим ядром.

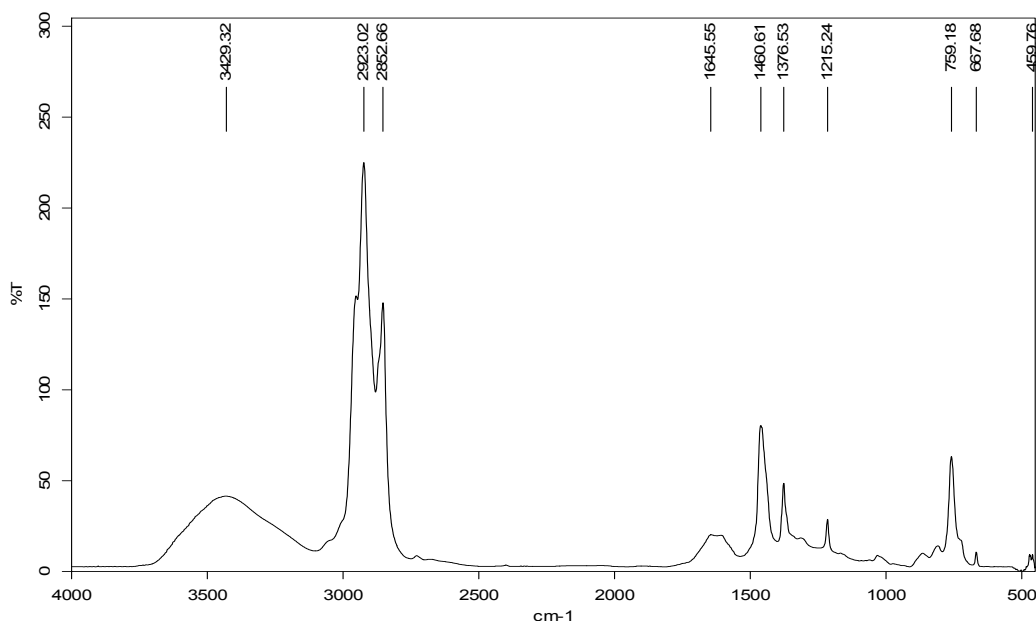


Рисунок 3.10 – ИК-спектр смол ТН Ашальчинского месторождения

В таблице 3.7 приведены основные спектральные коэффициенты нефтяных смол ТН разновозрастных отложений с различным содержанием ванадия, рассчитанных по соотношению интегральной оптической плотности соответствующей характеристической п.п. к интегральной оптической плотности п.п.  $1600\text{ см}^{-1}$ , использованной как внутренний стандарт.

Таблица 3.7 – Относительная доля функциональных связей и групп для смол ( $R_0$ ) и их фракций ( $R_1$  и  $R_2$ ) по данным ИК-Фурье спектроскопии

Группа	Фракции смол, месторождение, № скв		Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	Ос1
Карбоновые отложения								
1	$R_0$	Аделяковское, 8688	2,27	0,31	3,40	0,62	0,73	1,38
	$R_1$		2,50	0,31	5,37	0,60	0,60	0,60
	$R_2$		2,19	0,34	2,66	0,92	0,94	1,45
2	$R_0$	Калмаюрское, 238	2,44	0,28	3,97	0,67	0,76	1,00
	$R_1$		2,83	0,28	5,06	0,58	0,76	0,65
	$R_2$		1,98	0,31	2,61	0,96	1,01	1,32
3	$R_0$	Майоровское, 133	2,38	0,36	3,90	0,54	0,57	0,77
	$R_1$		2,75	0,28	5,72	0,55	0,44	0,56
	$R_2$		1,83	0,36	2,96	0,75	0,91	1,06
4	$R_0$	Юганское, 403	2,29	0,32	3,50	0,65	0,55	0,79
	$R_1$		3,15	0,27	5,04	0,37	0,48	0,46
	$R_2$		1,77	0,36	2,25	0,75	0,97	1,34
Пермские отложения								
5	$R_0$	Ашальчинское, 232	1,71	0,45	3,17	0,93	0,91	1,44
	$R_1$		2,06	0,37	4,03	0,76	0,76	0,80
	$R_2$		1,38	0,56	1,94	1,11	1,02	1,78
6	$R_0$	Горское, 134	1,47	0,53	2,10	1,34	0,98	1,68
	$R_1$		2,26	0,49	3,08	0,83	0,86	0,55
	$R_2$		1,35	0,63	1,65	1,49	1,32	1,98
7	$R_0$	Екатериновское, 6072	1,81	0,66	2,11	1,07	1,22	1,26
	$R_1$		2,14	0,41	3,01	0,89	0,91	0,65
	$R_2$		1,52	0,75	1,67	1,11	1,51	1,59
8	$R_0$	Каражанбас	1,68	0,54	2,73	0,97	1,17	1,52
	$R_1$		2,15	0,35	2,97	0,94	0,97	0,60
	$R_2$		1,44	0,58	2,05	1,22	1,32	1,71

С увеличением возраста и глубины залегания нефтемещающих пород происходят изменения в структурно-групповом составе как нефти, так и ее компонентов. Согласно представленным данным для исходных смол изучаемых нефтей разновозрастных отложений были установлены следующие особенности:

- исходные смолы, выделенные из ТН карбоновых отложений, содержат в своем составе больше разветвленных парафиновых заместителей по



сравнению со смолами ТН пермского возраста, однако их ароматичность (Ар) и конденсированность (Кн) заметно ниже;

- в смолах ТН пермских отложений содержится заметно больше карбонильных и сульфоксидных групп.

При сравнении спектральных коэффициентов фракций смол следует отметить следующие структурные сходства для всех ТН различных продуктивных комплексов:

- для бензольных смол ( $R_1$ ), по сравнению со спирто-бензольными смолами ( $R_2$ ) наблюдаются более высокие значения спектральных коэффициентов алифатичности (Ал) и разветвленности (Рз);
- спирто-бензольные смолы по сравнению с бензольными смолами отличаются повышенной ароматичностью (Ар) и конденсированностью (Кн), а также относительной долей гетероатомных кислород- и серосодержащих структур;
- фракции смол, выделенные из ТН карбоновых отложений, содержат в своем составе больше разветвленных парафиновых заместителей по сравнению с фракциями смол ТН пермских отложений, однако их ароматичность (Ар) и конденсированность (Кн) заметно ниже;
- во фракциях смол ТН пермских отложений содержится заметно больше карбонильных и сульфоксидных групп.

Для определения молекулярной массы исходных смол и их фракций, выделенных из ТН разновозрастных отложений, был использован метод масс-спектрологии МАЛДИ. Исследование проводили на примере смол ТН Смородинского, скв. 254 (группа 1) и Ашальчинского, скв. 232 (группа 2) месторождений. Для выбранной ТН Смородинского месторождения характерно максимальное содержание ванадия, а для ТН Ашальчинского – минимальное содержание соответствующего металла среди всей выборки нефтей. Молекулярно-массовое распределение смол и фракций смол приведено на Рисунке 3.11.

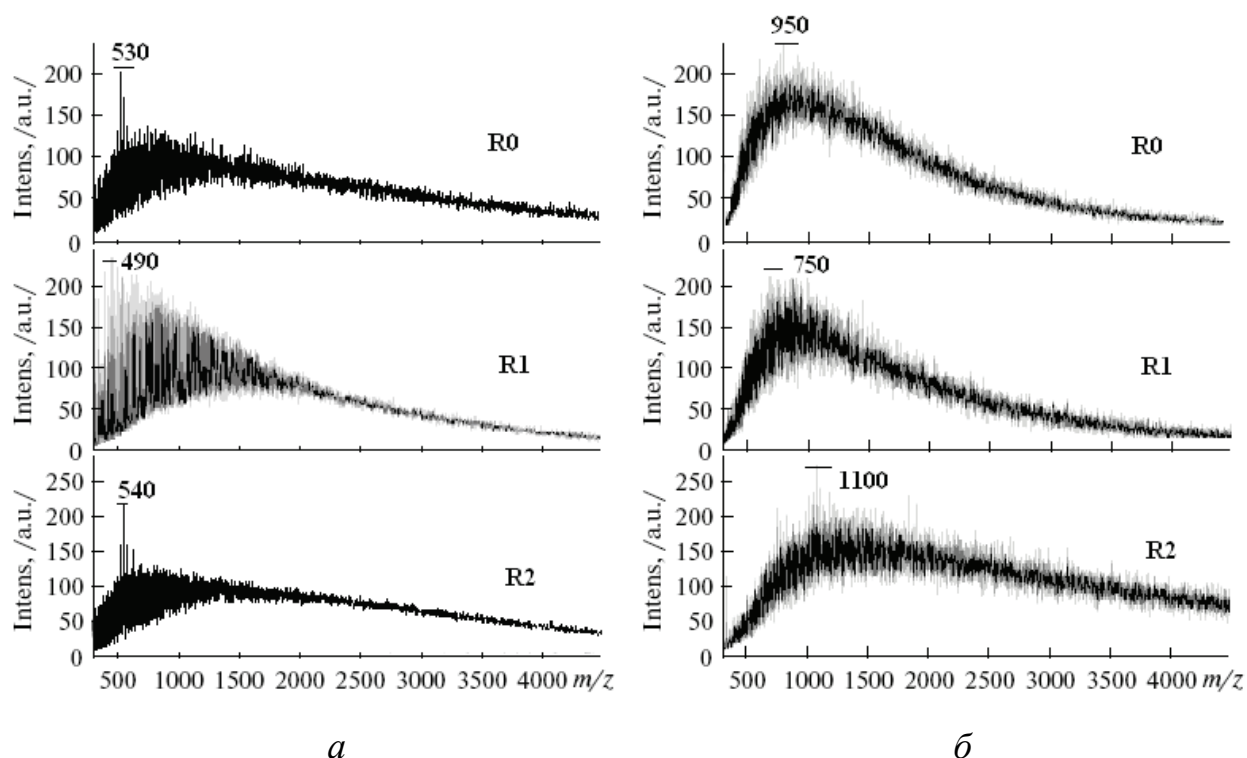


Рисунок 3.11 – Молекулярно-массовое распределение  $R_0$  смол и фракций  $R_1$  и  $R_2$  смол *a* – ТН Смородинского и *б* – ТН Ашальчинского месторождений по данным масс-спектропии МАЛДИ

Анализ молекулярных масс (ММ) методом МАЛДИ позволил выявить ряд особенностей:

- для исходных смол и их фракций, выделенных из ТН пермских отложений ММ в два раза выше по сравнению со смолами и фракциями ТН карбоновых отложений;
- для ТН обеих групп наблюдается общая тенденция увеличения ММ смол в ряду бензольные смолы ( $R_1$ ) – исходные смолы ( $R_0$ ) – спирто-бензольные смолы ( $R_2$ ).

Таким образом, методы ИК-Фурье спектроскопии и масс-спектрометрии МАЛДИ позволили выявить сходства и различия в смолах, выделенных из ТН разновозрастных отложений. Разные условия формирования нефтяных залежей способствуют изменению состава и молекулярных масс нефтяных компонентов. Так, для смол биодegradированных нефтей по результатам структурно-группового анализа на основе данных ИК-спектров характерны

более высокие значения коэффициентов ароматичности, конденсированности, окисленности и осерненности. Кроме того, различия наблюдаются и для молекулярных масс. Так, для исходных, бензольных и спирто-бензольных смол ТН пермских отложений ММ в среднем в два раза больше ММ смол ТН карбоновых отложений. Характер различия по структурно-групповому составу и молекулярной массе между смолами и одноименными фракциями смол для ТН карбонового и пермского периодов одинаковый.

Вышесказанное позволяет использовать в качестве объектов исследования исходные смолы для выделения и изучения концентратов гетероатомных (N, S, O) соединений.

### **3.4 Состав азоторганических оснований из смол тяжелых нефтей**

Несмотря на наличие опубликованных авторами различных исследовательских работ по изучению состава смол нефтей, месторождения которых находятся на территории России [179-183], к настоящему времени отсутствуют сведения об особенностях состава и свойств смол из ТН Волго-Уральского региона с повышенным содержанием ванадия. Полученные знания позволят выявить закономерности распределения гетероатомных соединений в таких нетрадиционных источниках сырья, что создаст предпосылки для разработки новых технологических процессов углубленной переработки тяжелого нефтяного сырья.

Содержание азота в ТН может варьироваться в значительно широком диапазоне (0,02–0,40 % мас.), однако в отдельных случаях может достигать 0,8–1,5 % мас. [184-186]. Преобладающая часть нефтяного азота (до 90%) сконцентрирована в составе смол. В асфальтенах, как правило, содержание общего азота достигает 2–22 % мас. [186].

Имеется множество публикаций, подтверждающих, что атомы азота встречаются в молекулах смол, главным образом, в составе нейтральных (карбазол и его бензолги) соединений и азоторганических оснований (АО) (пиридин и его бензолги), а также порфириновых соединений [65, 76, 162, 180,

186, 187]. Основной азот ( $N_{\text{осн.}}$ ), определяемый в составе смол, предпочтительно концентрируется в составе высокомолекулярных АО за счет образования  $\sigma$ -связей. Меньшая часть  $N_{\text{осн}}$  входит в состав низкомолекулярных АО, которые сорбируются на макромолекулах смол за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Стоит отметить, что в составе концентратов АО возможно наличие смешанных гетеросоединений, содержащих одновременно азот и серу (алкил-, нафтено и бензопроизводные тиазола, тиофенохинолина, бензотиофенохинолина), либо азот и кислород (азотсодержащие карбоновые кислоты).

В качестве объекта исследования была выбрана ТН Смородинского месторождения, скв. 254 с высоким содержанием ванадия.

Концентрирование АО проводили из раствора смол в *n*-гексане в 4 стадии:

- высокомолекулярные основания (К-1) осаждали газообразным хлористым водородом;
- растворимые в углеводородной среде хлористоводородные соли высокомолекулярных АО (К-2) доосаждали с помощью диэтиламина;
- низкомолекулярные АО (К-3) экстрагировали уксуснокислым раствором серной кислоты;
- высокомолекулярные основания разделяли с помощью горячего *n*-гексана на растворимые и нерастворимые в нем части.

Результаты по определению содержания высоко- и низкомолекулярных АО, а также их характеристика представлены в Таблице 3.8. Большая часть извлеченных АО приходится на высокомолекулярные основания К-1 – 10 % мас. Выходы высокомолекулярных оснований К-2 и низкомолекулярных оснований К-3 незначительны и составляют менее 1% мас.

Содержание общего и основного азота в составе смол может быть различно в зависимости от условий формирования нефтяного месторождения. Был проведен анализ полученных данных для исходных смол ТН Смородинского месторождения (скв. №254) и литературных данных для смол ТН Ашальчинского месторождения (скв. №232) [188]. В результате сопоставительного анализа состава смол были найдены следующие отличия:

- содержание общего азота ( $N_{\text{общ}}$ ) в смолах ТН Смородинского месторождения ниже, чем в смолах ТН Ашальчинского месторождения – 0,98 и 1,14 % мас., соответственно;
- содержание основного азота ( $N_{\text{осн}}$ ) в смолах ТН Смородинского месторождения ниже, чем в смолах ТН Ашальчинского месторождения – 0,24 и 0,44 % мас., соответственно;
- доля основного азота в общем азоте смол ТН Смородинского месторождения также ниже ( $N_{\text{осн}}/N_{\text{общ}}$ ), чем в смолах ТН Ашальчинского – 24,5 и 38,6 % мас., соответственно.

Таблица 3.8 – Характеристика азоторганических оснований, выделенных из смол ТН Смородинского месторождения, скв. 254

Образец	$\omega$ , % мас.	Содержание				
		$N_{\text{осн}}$		$N_{\text{общ}}$		$N_{\text{осн}} / N_{\text{общ}}$ , %
		% мас.	Доля, % отн.	% мас.	Доля, % отн.	
Смолы	-	0,24	100	0,98	100	24,5
Высокомолекулярные АО						
К-1	10,0	0,69	28,7	1,75	17,8	39,4
К-2	0,4	0,64	1,1	1,51	0,7	42,4
Низкомолекулярные АО						
К-3	0,9	2,06	8,1	3,26	3,1	63,2
Разделение высокомолекулярных АО						
К-1 <sup>ГР</sup>	64,0	0,78	20,4	1,78	11,5	43,8
К-1 <sup>ГНР</sup>	36,0	0,49	7,2	1,70	6,3	28,8
Рафинат смол без АО	88,7	0,17	62,8	0,89	80,5	19,1

Согласно представленным данным, подтверждается тенденция к снижению содержания общего и основного азота в смолах с увеличением глубины залегания и возраста нефтемещающих отложений. При этом, величина соотношения  $N_{\text{осн}}/N_{\text{общ}}$  меньше для смол ТН каменноугольного отложения, что свидетельствует о концентрировании неосновных азоторганических соединений в их составе, по сравнению со смолами ТН пермского отложения.

Сопоставление полученных и известных данных для смол вышеуказанных нефтей показало следующие сходства и различия:

- содержание высокомолекулярных АО (К-1 и К-2) в смолах ТН Смородинского месторождения (10,0 и 0,4 % мас.) значительно ниже, чем в смолах ТН Ашальчинского – 38,0 и 2,2 % мас., соответственно;
- содержание низкомолекулярных АО (К-3) в смолах ТН Смородинского месторождения (0,9% мас.) сопоставимо с содержанием К-3 в смолах ТН сравнения (1,3% мас.);
- доля основного азота (Nосн), связанного с высокомолекулярными АО (К-1) для смол ТН Смородинского месторождения ниже, чем для смол ТН Ашальчинского месторождения – 28,7 и 80,1 % мас., соответственно;
- доля основного азота (Nосн), связанного с низкомолекулярными АО (К-3) для смол ТН Смородинского месторождения сопоставимо со смолами ТН Ашальчинского месторождения – 8,1 и 6,2 % мас., соответственно.

В результате фракционирования концентрата АО К-1 по растворимости в *n*-гексане получили фракции соединений с различной молекулярной массой (ММ). Гексанонерастворимые основания К-1<sup>ГНР</sup> имеют большие значения ММ (1039 а.е.м.), чем растворимые в *n*-гексане основания К-1<sup>ГР</sup> (680 а.е.м.). Малое содержание концентрата высокомолекулярных АО К-2 не позволило провести их разделение и последующий анализ. Для смол ТН Смородинского месторождения отмечается более высокая доля гексанорастворимых компонентов в составе К-1 (К-1<sup>ГР</sup>, 64 %), чем для смол ТН Ашальчинского месторождения (52 %). Такие различия могут быть связаны с химической природой исходной ТН Смородинского месторождения.

Для изучения особенностей состава АО использован метод ГХ-МС, с помощью которого исследовали концентраты К-1<sup>ГР</sup> и К-3. Результаты анализа свидетельствуют о наличии в составе АО смол ТН Смородинского месторождения алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, а также NS-соединений (Таблица 3.9).

Таблица 3.9 – Состав азоторганических оснований концентратов К-1<sup>ГР</sup> и К-3 из смол ТН Смородинского месторождения

Соединения	Эмпирическая формула	Образцы	
		К-1 <sup>ГР</sup>	К-3
Хинолины	$C_nH_{2n-11}N$	–	$C_4-C_{10}$
Бензохинолины	$C_nH_{2n-17}N$	$C_3-C_7$	$C_2-C_5$
Азапирены	$C_nH_{2n-21}N$	$C_4-C_8$	$C_4-C_7$
Тиофенохинолины	$C_nH_{2n-15}NS$	$C_3-C_9$	$C_1-C_7$

Среди экстрагируемых из смол ТН Смородинского месторождения низкомолекулярных оснований К-3 идентифицированы  $C_4-C_{10}$ -хинолины ( $m/z$  185, 199, 213, 227, 241, 255, 269),  $C_2-C_5$ -бензохинолины ( $m/z$  207, 221, 235, 249),  $C_4-C_7$ -азапирены ( $m/z$  259, 273, 287, 301), а также  $C_1-C_7$ -тиофенохинолины ( $m/z$  199, 213, 227, 241, 255, 269, 283) (Таблица 3.9). Среди гексанорастворимых высокомолекулярных оснований К-1<sup>ГР</sup> идентифицированы  $C_3-C_7$ -бензохинолины,  $C_4-C_8$ -азапирены,  $C_3-C_9$ -тиофенохинолины.

Для выявления качественных различий концентратов АО и рафината смол ТН Смородинского месторождения были получены данные их структурно-группового состава с помощью метода ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. На Рисунке 3.12 приведены ИК спектры исходных смол, концентратов АО и рафината смол.

В ИК-Фурье спектрах концентратов АО и рафината смол заметных отличий от спектров исходных смол не наблюдается. Для всех объектов в ИК-Фурье спектрах наблюдаются основные характерные полосы поглощения (п.п.):

- интенсивная п.п. с максимумами в области  $1450-1470\text{ см}^{-1}$ , вызванная деформационными колебаниями С-Н связей в метиленовых ( $-CH_2-$ ) группах в молекулах алифатических углеводов и в боковых цепях нафтеновых ароматических углеводов и их производных.
- п.п. средней интенсивности с максимумом в области  $1370-1385\text{ см}^{-1}$ , вызванная симметричными колебаниями С-Н связей в  $-CH_3$  группах углеводов и их производных;

- интенсивные п.п. при  $1600\text{ см}^{-1}$  обусловленные валентными колебаниями С-С связей ароматических колец. Однако область валентных колебаний ароматического кольца у К-1 и К-3 имеют большую интенсивность, чем у исходных смол.;
- интенсивные п.п. при  $2950, 2922, 2850\text{ см}^{-1}$ , соответствующие ассиметричным и симметричным колебаниям  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -групп.

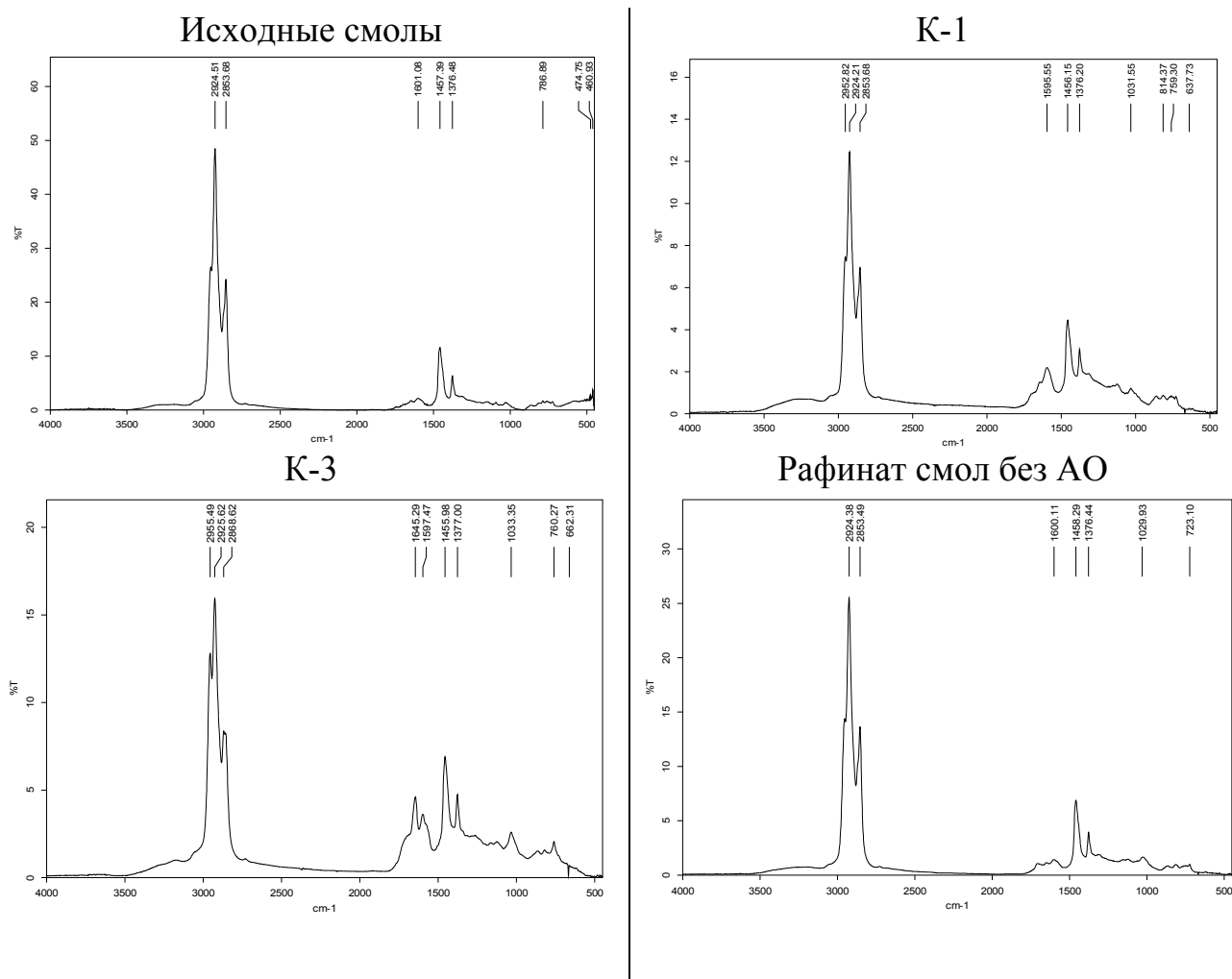


Рисунок 3.12 – ИК-спектры смол, концентратов АО и рафината смол без АО

По сравнению с исходными смолами, отличительной особенностью концентратов АО и рафината смол является наличие в ИК-спектрах слабых п.п. при  $1030\text{ см}^{-1}$ , характерных для сульфоксидных групп. Для К-3 наблюдается нехарактерная полоса поглощения при  $1645\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям  $\text{C}=\text{N}$  группы амидов. Для рафината смол также обнаружена слабая п.п. в области  $1720\text{-}1700\text{ см}^{-1}$ , характерная для функциональных групп кислот.



Для выявления особенностей структурно-группового состава концентратов АО и рафината смол без АО на основе интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах рассчитаны коэффициенты, характеризующие относительную долю различных структурных групп (Таблица 3.10) в области 720–1700  $\text{см}^{-1}$  (алифатичность, ароматичность, разветвленность, конденсированность, окисленность и осерненность). Идентификация полос поглощения АО, которые подтверждали бы присутствие азотсодержащих соединений (колебания групп NH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$ ), в интерпретации структурно-группового состава в исследованных ИК спектрах затруднена.

Для выявления особенностей структурно-группового состава концентратов АО и рафината смол без АО на основе интенсивности характеристических полос поглощения в ИК-спектрах рассчитаны коэффициенты, характеризующие относительную долю различных структурных групп (Таблица 3.10) в области 720–1700  $\text{см}^{-1}$  (алифатичность, ароматичность, разветвленность, конденсированность, окисленность и осерненность).

Таблица 3.10 – Структурно-групповой состав азоторганических оснований и рафината смол ТН Смородинского месторождения

Объект	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	Ос1
К-1	1,38	0,61	3,64	1,36	0,43	0,55
К-3	1,32	0,59	4,32	1,20	0,67	0,74
Рафинат смол	2,75	0,29	3,80	0,82	0,76	1,16

Идентификация полос поглощения АО, которые подтверждали бы присутствие азотсодержащих соединений (колебания групп NH,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NH}_3^+$ ), в интерпретации структурно-группового состава в исследованных ИК спектрах затруднена. Это объясняется тем, что высокочастотная область (3400–3200  $\text{см}^{-1}$ ), где должны находиться колебания данных групп, перекрывается другими интенсивными полосами поглощения (валентные колебания связей OH) [178].

Таким образом, ИК-Фурье спектроскопия не позволяет четко выявить данные структурные группы в нефтяных объектах, в том числе и в более узких фракциях, как концентраты АО.

При сравнении значений спектральных коэффициентов для изучаемых фракций смол (концентратов АО и рафината смол без АО) установлены следующие особенности, наблюдаемые с уменьшением содержания  $N_{\text{осн}}$ :

- наиболее ароматичным и конденсированным среди исследуемых объектов является концентрат высокомолекулярных АО – К-1;
- наименее ароматичным и конденсированным является рафинат смол без АО;
- наименьшее содержание карбонильных и сульфоксидных групп наблюдается для концентрата К-1;
- максимальное значение коэффициента алифатичности, а также содержание карбонильных и сульфоксидных групп наблюдается для рафината смол без АО;
- концентрат низкомолекулярных АО (К-3) отличается максимальным значением коэффициента разветвленности и минимальным – алифатичности.

Для дальнейшего сравнительного изучения особенностей состава концентратов АО использованы показатели на основе микроэлементного состава. Результаты определения содержания ванадия методом пламенной атомно-адсорбционной спектроскопии и ванадилпорфиринов методом УФ спектрометрии в видимом диапазоне в изучаемых объектах представлены на Рисунках 3.13, 3.14.

Согласно представленным данным, тенденция изменения содержания как ванадия, так и ванадилпорфиринов повторяется. При сравнении исходных смол, концентрата АО и рафината смол без АО, содержание ванадия увеличивается в ряду: К-3 < Рафинат смол без АО < Смолы < К-1. Характер изменения содержания ванадилпорфиринов аналогичен изменению содержания ванадия в ряду этих же объектов.

Получение концентратов азоторганических оснований из нефтяных смол имеет особый практический аспект в исследовании флоккуляции асфальтенов в нефтяных системах. Таким образом, выделение и изучение особенностей состава концентратов азоторганических оснований рассматривалось на примере ТН Смородинского месторождения, скв. 254 с высоким содержанием ванадия.

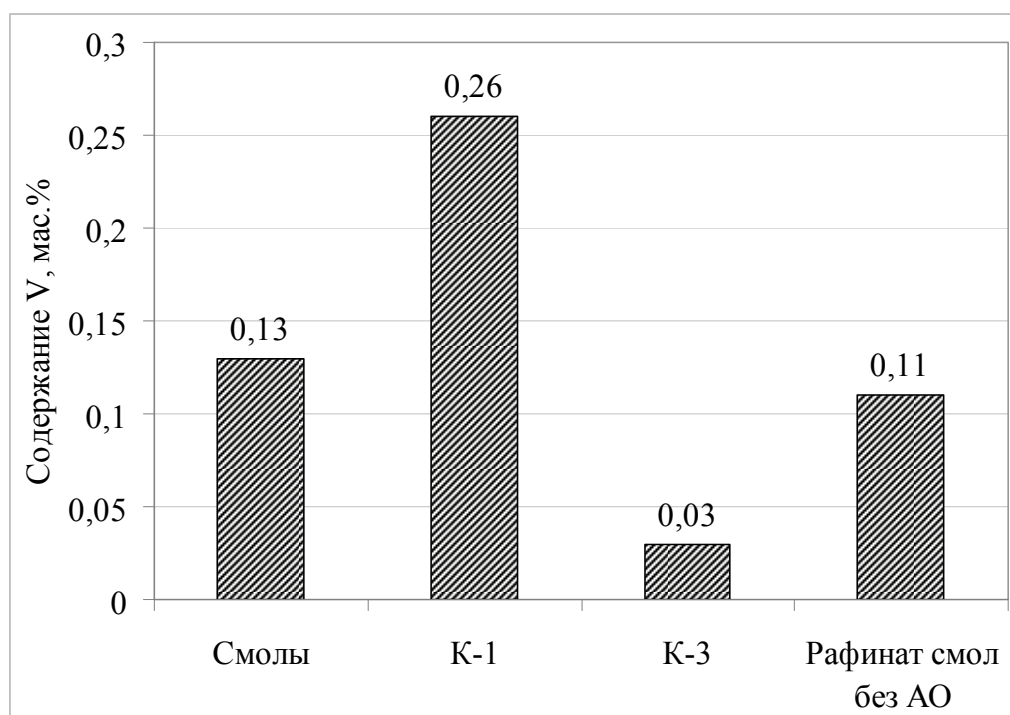


Рисунок 3.13 – Содержание ванадия в смолах, концентратах АО и рафината смол из ТН Смородинского месторождения, скв. 254

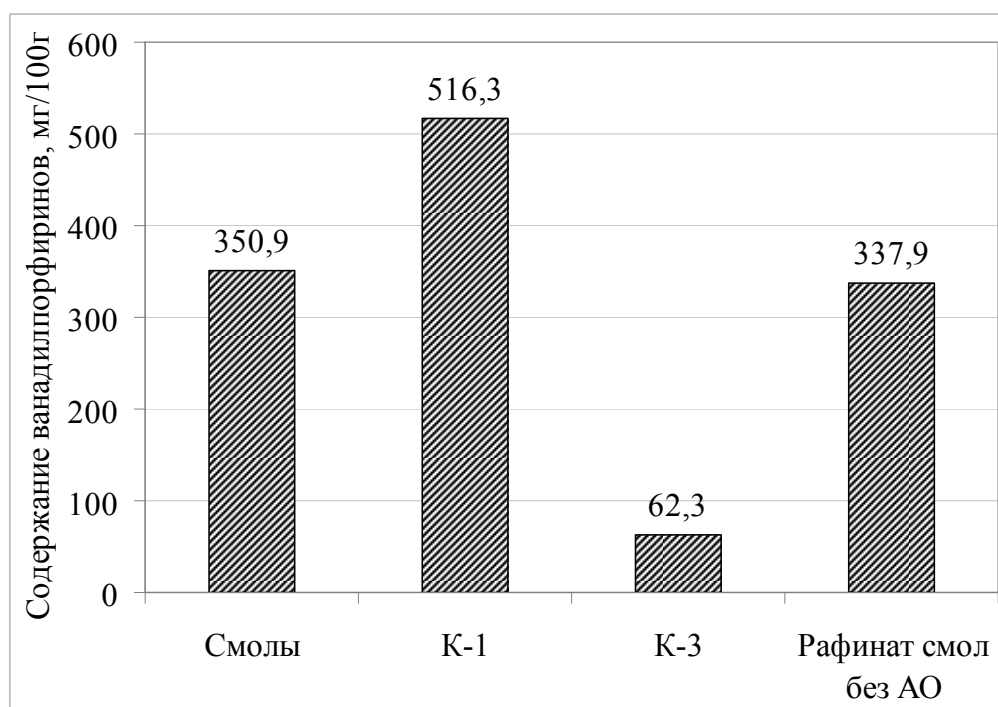


Рисунок 3.14 – Содержание ванадилпорфиринов в смолах, концентратах АО и рафината смол из ТН Смородинского месторождения, скв. 254

Большую часть извлеченных АО составляют высокомолекулярные основания К-1 – 10% мас. Результаты анализа состава полученных

концентратов АО методом ГХ-МС свидетельствуют о наличии алкилзамещенных хинолинов, бензохинолинов, азапиренов, а также NS-соединений. Проведен сопоставительный анализ структурно-группового состава на основе интенсивности характеристических полос поглощения в ИК спектрах. Были выявлены особенности по значениям спектральных коэффициентов для исследуемых объектов. Для расширения имеющихся сведений был проведен анализ на содержание ванадия и ванадилпорфиринов в каждом из объектов. Концентрат высокомолекулярных АО – К-1 – отличается максимальными значениями коэффициентов ароматичности и конденсированности, а также наиболее высоким содержанием ванадия и ванадилпорфиринов. Для К-3 наблюдается максимальная степень извлечения основного азота из смол и минимальное содержание ванадия и ВП.

### **3.5 Кислородсодержащие соединения из смол**

Среди гетероатомов, присутствующих в нефти, кислород занимает второе место по распространенности (после серы). В среднем, в ТН его содержание чаще всего составляет 0,1–1,0 % мас., иногда достигая 3,0% мас. Кислород в нефтяных объектах представлен различными кислородсодержащими соединениями (КС), такими как кислоты, фенолы, кетоны, простые и сложные эфиры, лактоны, фураны и соединения гибридной структуры, содержащие как кислород, так и атомы серы или азота [65, 189]. Как известно, весь кислород, содержащийся в нефти, концентрируется в высокомолекулярных компонентах – смолах и асфальтенах.

Несмотря на то, что на сегодняшний день накоплено множество знаний о составе КС в нефтях, до сих пор нет единого мнения об их происхождении. Неизвестно, является ли нефтяной кислород первичным, т.е. унаследованным от первичных биопродуцентов, либо же большая часть кислорода вторична, т.е. поступила из окружающей среды в результате окисления биомассы седименто- и диагенеза. Причиной такой неопределенности во многом является сложность в аналитическом исследовании нефтяных КС.

Для исследования состава КС были выбраны два объекта, представленные образцами ТН карбоновых и пермских отложений. Кроме того, данные образцы – ТН Смородинского и Ашальчинского месторождений – различаются по содержанию ванадия.

Смолы ТН обеих групп содержат разные количества извлекаемых концентратов КС. Причем, выход фракций КС (2,5% мас.) из смол ТН Смородинского месторождения ниже, чем выход КС из смол ТН Ашальчинского месторождения (4,8% мас.). Это согласуется с тем фактом, что ТН Ашальчинского месторождения относится к нефтям пермских отложений, в которых протекают процессы окислительной биodeградации. Напротив, для карбоновых нефтяных отложений (ТН Смородинского месторождения) характерно наличие восстановительной среды. По данным качественной ИК-Фурье спектроскопии концентраты КС исследуемых образцов представлены сложной смесью органических кислот (Рисунок 3.15).

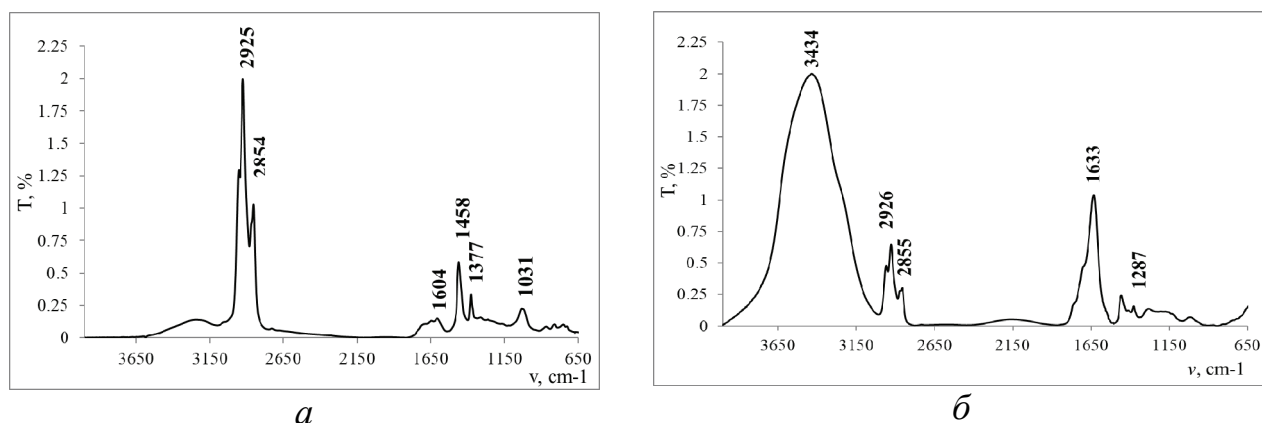


Рисунок 3.15 – ИК Фурье спектры исходных смол (а) и КС (б) ТН Ашальчинского месторождения

В ИК-Фурье спектрах концентратов КС, наряду с полосами поглощения углеводородного каркаса, присутствуют полосы поглощения карбоксильных групп в области  $1700\text{--}1740\text{ см}^{-1}$ ,  $\text{--C=O}$  групп внутрикомплексных соединений, diketонов, кетозэфиров при  $1630\text{--}1638\text{ см}^{-1}$ , и поглощение эфирных связей в области  $1170\text{ см}^{-1}$ . Также имеется очень сильная полоса поглощения свободных и ассоциированных гидроксильных групп в области  $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ . По сравнению с ИК-Фурье спектрами исходных смол ТН, в ИК-Фурье спектрах

кислородсодержащих соединений полосы поглощения углеводородного каркаса имеют меньшую интенсивность, а полосы поглощения кислородсодержащих функциональных групп, напротив, значительно более интенсивны. Анализ структурно-группового состава с использованием спектральных коэффициентов (Таблица 3.11) показал, что, окисленность смол и концентратов КС ТН Смородинского месторождения меньше окисленности смол и концентратов КС ТН Ашальчинского месторождения.

Таблица 3.11 – 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

С уменьшением окисленности для концентратов КС из смол исследуемых нефтей наблюдаются следующие особенности:

- увеличение алифатичности и разветвленности;
- уменьшение ароматичности и конденсированности, а также осерненности.

Для кислородсодержащих соединений по сравнению с исходными смолами, наблюдаются снижение алифатичности (Ал) и увеличение ароматичности (Ар), конденсированности (Кн) и окисленности (Ок) Относительное содержание серосодержащих функциональных групп (S=O) изменяется незначительно.

Таким образом, по значениям спектральных коэффициентов установлено, что между фракциями ТН имеются различия. В результате выделенные концентраты КС из смол ТН Ашальчинского месторождения более ароматичны, конденсированны, окислены, и с большей долей S=O групп, чем из смол ТН Смородинского месторождения.

Содержание ванадия и ВП в остатках смол без кислорода (Таблица 3.12) значительно выше для ТН Смородинского, чем для ТН Ашальчинского месторождения.

Таблица 3.12 – Содержание ванадия и ванадилпорфиринов в остатках смол без кислорода

Содержание	
V, % мас.	ВП, мг/100г
Смородинское месторождение	
0,13	350,1
Ашальчинское месторождение	
0,043	119,1

### 3.6 Серосодержащие соединения из смол

Высокомолистые ТН характеризуются высоким содержанием сернистых соединений (СС). Накоплено и систематизировано много данных о составе и строении СС из ТН различной химической природы [65, 190-193]. Так, в нефтях обнаружены как элементарная сера, растворенный сероводород, так и ряд разнообразных СС. Достоверно идентифицированы алифатические, алициклические и ароматические тиолы (меркаптаны), сульфиды, тиаинданы, тиафены, тиацикланы и их бензолы. Значительная часть серы концентрируется в низкокипящих фракциях нефти (до 60%), в смолисто-асфальтеновой части концентрация достигает примерно 25%.

Несомненный интерес к изучению нефтяных СС обусловлен их негативными эффектами на процессы переработки нефтяного сырья, в частности, на каталитические процессы и качество товарных нефтепродуктов. Некоторые СС вызывают значительную коррозию нефтепромышленного оборудования, среди которых самыми агрессивными агентами являются элементарная сера, сероводород и меркаптаны.

Несмотря на это, широко известны различные примеры положительного применения СС в нефтяной промышленности. Концентраты нефтяных сераорганических соединений применяются в гидрометаллургии, для решения экологических проблем и лечения сельскохозяйственных животных. Кроме

того, они нашли применение при добыче и переработке нефти, как например, в качестве ингибиторов парафиновых отложений на основе нефтяных сульфоксидов [194].

В качестве объектов исследования было выбрано по одному образцу смол из каждой группы ТН – Смородинского месторождения (скв. №254) с повышенным содержанием ванадия и Ашальчинского месторождения (скв. №232) с пониженным содержанием ванадия. Результаты по определению количества фракций, полученных методом жидкостно-адсорбционной хроматографией на модифицированном хлоридом никеля силикагеле и содержания в них серы представлены в Таблице 3.13. Содержание ароматической фракции АФ из смол ТН Смородинского месторождения выше в 2,7 раз, чем фракции АФ из смол ТН Ашальчинского месторождения. Содержание полярной фракции ПФ, выделенной из смол ТН Ашальчинского месторождения выше в 9 раз, по сравнению с содержанием фракции ПФ из смол ТН Смородинского месторождения.

Таблица 3.13 – Выход концентратов серосодержащих соединений из смол ТН и содержание серы в них

Объект	Смородинское		Ашальчинское	
	Выход, % мас.	Содержание S, % мас.	Выход, % мас.	Содержание S, % мас.
АФ	81,5	2,3	30,6	1,9
ПФ	18,5	5,5	69,4	4,8

В результате сопоставительного анализа содержания S методом элементного анализа в смолах и во фракциях было установлено, что:

- содержание S во фракциях смол ТН Смородинского месторождения выше, чем во фракциях смол ТН Ашальчинского месторождения;
- концентрирование S наблюдается в полярной фракции ПФ, которую можно считать концентратом СС.

По данным качественной ИК-Фурье спектроскопии СС исследуемых образцов представлены сложной смесью (Рисунок 3.16). СС смол ТН



Сморodinского месторождения представлены структурами с более развитым алкильным замещением, чем фракции смол ТН Ашальчинского месторождения.

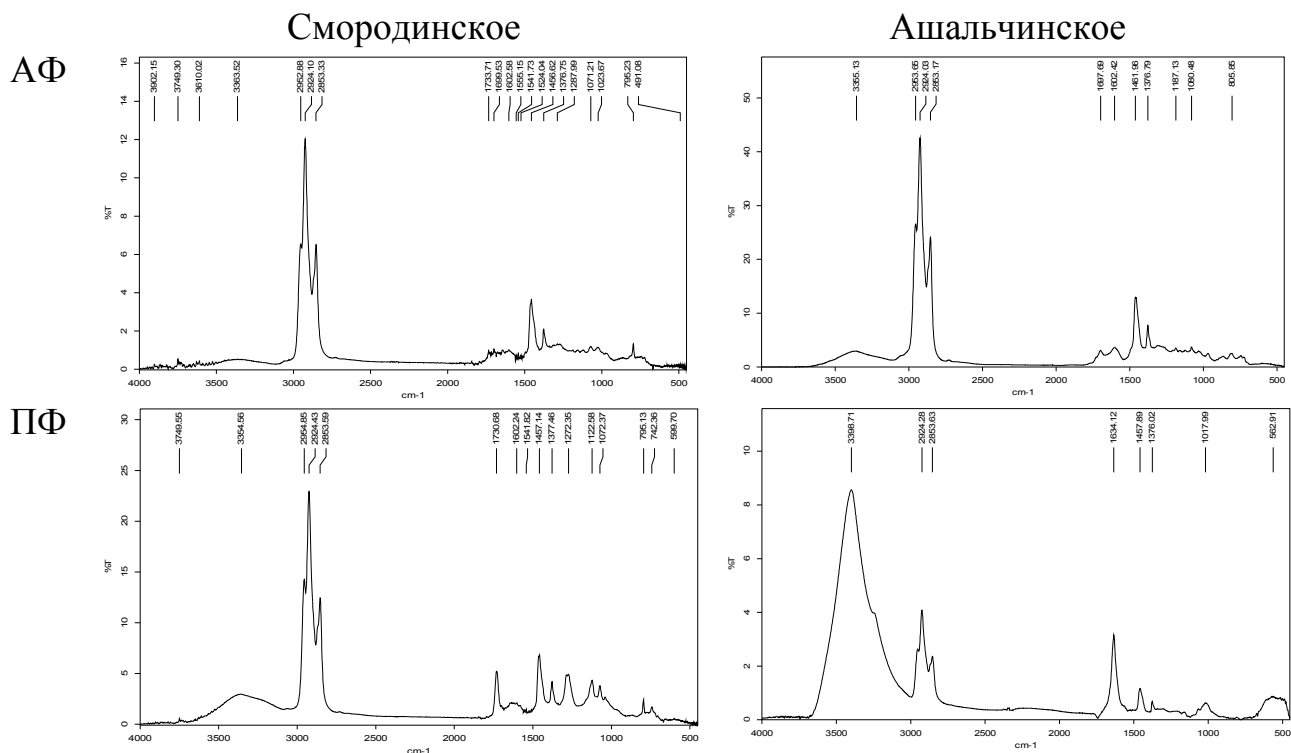


Рисунок 3.16 – ИК-Фурье спектры серосодержащих соединений из смол ТН

Для полученных фракций проведен анализ структурно-группового состава на основе ИК-спектров с использованием спектральных коэффициентов (алифатичность, ароматичность, конденсированность, разветвленность, окисленность, осерненность) (Таблица 3.14).

Таблица 3.14 – Спектральные коэффициенты серосодержащих соединений, выделенных из смол ТН

Объект	Ал	Ар	Кн	Ок	Ос1	Ос2
Сморodinское						
АФ	0,70	0,87	0,90	0,45	0,60	0,30
ПФ	2,08	1,49	1,38	0,88	0,81	0,81
Ашальчинское						
АФ	1,00	0,56	0,81	0,81	0,51	0,31
ПФ	2,00	1,39	1,07	1,40	1,60	1,90

При сравнении значений спектральных коэффициентов для выделенных фракций смол (АФ, ПФ) исследуемых нефтей установлены особенности:

- для полярных фракций смол (ПФ) наблюдается максимальное содержание С=О и S=O-связей в сульфоксидных и сульфонатных группах;
- ароматичность и конденсированность выше для полярной фракции, что свидетельствует о более плотной упаковке ароматических колец.

Изучено распределение ванадия и ВП в серосодержащих соединениях, выделенных из смол ТН. Обнаружено, что концентрирование ванадия и ВП происходит преимущественно в ароматической фракции (Таблица 3.15, Рисунок 3.17).

Таблица 3.15 – Содержание ванадия во фракциях смол исследуемых ТН

Фракция	Содержание V, % мас.	
	Сморозинское	Ашальчинское
АФ	0,14	0,056
ПФ	0,09	0,037

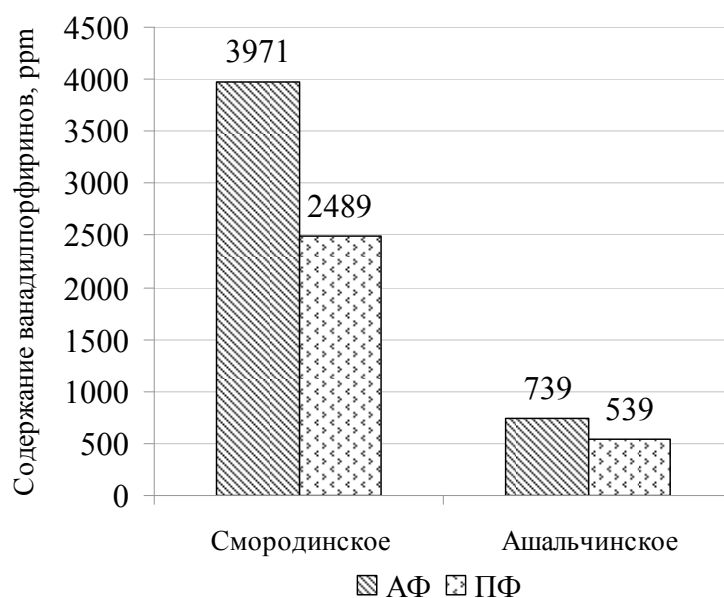


Рисунок 3.17 – Содержание ванадилпорфиринов во фракциях смол исследуемых ТН

Установлено, что содержание ванадия и ВП для фракций смол ТН Смородинского месторождения выше, чем для СС смол ТН пермских отложений. Рассчитаны доли ванадия во фракциях СС из смол с учетом их выхода от содержания ванадия в смолах (Таблица 3.16).

Таблица 3.16 – Доля ванадия во фракциях СС от содержания ванадия в смолах исследуемых ТН

№ п/п	Месторождение	Доля V в смолах, %	
		АФ	ПФ
1	Сморозинское	87,8	12,2
2	Ашальчинское	39,9	60,1

Для ТН Смородинского месторождения доля ванадия в ароматической фракции СС от общего содержания ванадия в смолах выше, чем в полярной фракции и составляет выше 87,8%. Концентрирование ванадия с учетом выхода фракций СС для смол ТН Ашальчинского месторождения, наоборот, выше в полярной фракции СС.

### Выводы по главе 3

Были выделены и изучены различными методами исследования концентраты высокомолекулярных (К-1) и низкомолекулярных (К-3) азоторганических оснований (АО) из смол тяжелых нефтей с высоким содержанием ванадия. Концентрирование ванадия и ванадилпорфиринов происходит преимущественно в высокомолекулярных АО. Для низкомолекулярных АО наблюдается максимальная степень извлечения основного азота из смол и минимальное содержание серы.

Из смол тяжелых нефтей каменноугольных отложений, относящейся к группе с высоким содержанием ванадия, было выделено меньшее количество кислородсодержащих соединений, чем из смол тяжелых нефтей пермских отложений, относящейся к группе с низким содержанием ванадия.

Из смол ТН с различным содержанием ванадия также были выделены и изучены ароматическая и полярная фракции серосодержащих соединений (АФ и ПФ). Основную массу из смол в случае тяжелой нефти Смородинского месторождения составляет ароматическая фракция АФ, в случае тяжелой нефти Ашальчинского месторождения – полярная фракция ПФ. Концентрирование ванадия и ванадилпорфиринов для тяжелой нефти Смородинского месторождения происходит преимущественно в ароматической фракции, для тяжелой нефти Ашальчинского месторождения – в полярной фракции.

## ГЛАВА 4

### КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ВАНАДИЛПОРФИРИНОВ ИЗ СМОЛИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ

Металлопорфирины обладают широким набором полезных свойств благодаря уникальному строению порфириновых лигандов (геометрическому и электронному), а также наличию развитого ароматического сопряжения в системе, макроциклического кольца, состоящего из атомов углерода и азота. Данный факт обуславливает большой интерес к изучению нефтяных металлопорфиринов, в частности ванадилпорфиринов.

Для качественной и количественной характеристики ванадилпорфиринов в основном используют спектральные методы. В этом аспекте максимально информативной является абсорбционная спектроскопия в видимой и УФ областях. Данный метод позволяет надежно разобраться в многообразии порфириновых структур. Однако непосредственное определение ВП в нефтях затруднительно из-за высокого фона, создаваемого высокомолекулярными гетероорганическими структурами непорфириновой природы. Для корректного определения содержания металлопорфиринов в нефтях и нефтяных объектах используются различные предварительные методы концентрирования. Чаще всего для концентрирования выбирают обогащенные ванадилпорфиринами нефтяные фракции.

Одним из перспективных бездеструктивных способов выделения ванадилпорфиринов из нефти и нефтяных объектов является селективная экстракция полярными растворителями. Отрицательным фактором можно обозначить то, что экстракционные методы довольно трудоемки и применимы в большинстве случаев к нефтям с относительно высоким содержанием металлопорфиринов.

Принципиально другой подход к выделению ВП из нефтяных объектов основан на способности порфиринов взаимодействовать с электрофильными аддендами и образовывать нерастворимые в углеводородных системах

молекулярные комплексы. В качестве комплексообразователя используются галогениды различных металлов:  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{NiCl}_2$  [195-199]. Центрами локализации связи ионов металла с органической матрицей в получаемых комплексах можно считать фрагменты молекул, которые содержат гетероатомы, свободные стабильные радикалы и ванадий (IV).

#### **4.1 Экстракционное извлечение ванадилпорфиринов полярными растворителями из смол и фракций смол тяжелых нефтей**

Для сравнительного исследования экстракционного концентрирования ванадилпорфиринов из фракций смол отобрано по одной типичной нефти со средним содержанием ванадия из каждой группы ТН. Из нефтей карбоновых отложений выбрана сборная ТН Смородинского месторождения (скв. №254), а из пермских отложений – ТН Ашальчинского месторождения (скв. №232).

Экстракция ванадилпорфиринов из бензольных и спирто-бензольных смол проводилась с помощью различных полярных растворителей. В результате экстракции фракций смол получали экстракт и остаток смол. В качестве полярных растворителей использовались вещества, относящиеся к разным классам органических соединений – ацетон, изопропанол, ацетонитрил, ДМФА. Критериями выбора данных растворителей являлись их стоимость, температура кипения и характеристика растворимости смол.

Экстракцию из смол ( $R_0$ ) и фракций смол ( $R_1$ ,  $R_2$ ) проводили с помощью органических растворителей кипячением с обратным холодильником в течение 1 ч. Выходы экстрактов (Э) и остатков (О) представлены в Таблице 4.1.

Выход экстракта в целом всегда меньше остатка. Максимальный выход экстрактов для исходных смол и их фракций – бензольных ( $R_1$ ) и спирто-бензольных ( $R_2$ ) смол – выделенных из ТН двух групп, отмечается при использовании ДМФА в качестве экстрагента. Наименьший выход экстракта из смол и фракций смол отмечается с использованием ацетонитрила в качестве экстрагента.

Таблица 4.1 – Выход экстрактов и остатков из смол и их фракций ( $R_1$ ) и ( $R_2$ ) для ТН различных месторождений

№	Растворитель	Содержание, % мас.					
		Смолы		$R_1$		$R_2$	
		Э	О	Э	О	Э	О
Смородинское							
1	Ацетон	22,8	77,2	14,1	85,9	19,1	80,9
2	Изопропанол	13,1	86,9	12,5	87,5	14,7	85,3
3	Ацетонитрил	10,9	89,1	10,4	89,6	12,5	87,5
4	ДМФА	36,3	63,7	36,5	63,5	35,8	64,2
Ашальчинское							
1	Ацетон	15,0	85,0	26,2	73,8	32,6	67,4
2	Изопропанол	10,5	90,5	13,4	86,6	8,3	91,7
3	Ацетонитрил	6,6	93,4	8,5	91,5	5,0	95,0
4	ДМФА	36,2	63,8	32,1	67,9	46,2	53,8

Для смол ТН Ашальчинского месторождения наблюдается, что при использовании в качестве растворителей ацетонитрила и изопропанола, выходы экстрактов из бензольных смол выше, чем спирто-бензольных. Для смол ТН Смородинского месторождения, наоборот, с использованием данных экстрагентов выходы экстрактов из бензольных смол ниже.

Выделенные экстракты и остатки исходных смол и бензольных и спирто-бензольных смол изучаемых ТН анализировали с помощью современных методов исследования: ААС, ИК-Фурье спектроскопия, УФ-спектроскопия в видимом диапазоне и элементный анализ. Результаты по определению содержания ванадия представлены в Таблице 4.2. Сопоставительный анализ величин содержания ванадия в экстрактах и остатках смол после экстракции органическими растворителями исходя из общего содержания данного металла в смолах представлен в Таблице 4.3.

В результате исследований наблюдается, что с учетом выхода экстрактов и остатков:

- основная доля ванадия в большинстве случаев концентрируется в составе остатков как смол, так и их фракций;

- в случае с ТН Ашальчинского месторождения минимальное содержание ванадия в экстрактах бензольных ( $R_1$ ) и спирто-бензольных смол ( $R_2$ ) наблюдается при использовании изопропанола в качестве экстрагента;
- в случае с ТН Смородинского месторождения минимальное содержание ванадия в экстрактах бензольных ( $R_1$ ) и спирто-бензольных смол ( $R_2$ ) наблюдается при использовании ацетонитрила в качестве экстрагента;
- максимальная степень извлечения ВП в экстракт отмечается с использованием ДМФА в качестве экстрагента;
- в экстрактах и остатках смол ТН Смородинского месторождения содержание ванадия выше, чем в соответствующих объектах ТН Ашальчинского месторождения.

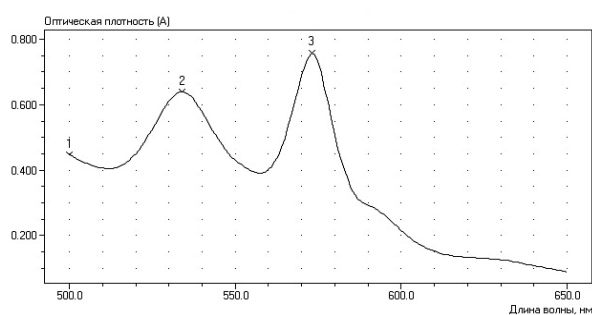
Таблица 4.2 – Содержание ванадия в экстрактах и остатках смол  $R_0$  и фракций смол  $R_1$  и  $R_2$  ТН разных групп

№	Растворитель	Содержание V, % мас.					
		Смолы		$R_1$		$R_2$	
		Э	О	Э	О	Э	О
Смородинское							
1	Ацетон	0,140	0,150	0,097	0,121	0,065	0,091
2	Изопропанол	0,098	0,121	0,081	0,115	0,055	0,087
3	Ацетонитрил	0,105	0,115	0,091	0,118	0,057	0,089
4	ДМФА	0,158	0,102	0,140	0,109	0,075	0,101
Ашальчинское							
1	Ацетон	0,036	0,048	0,035	0,059	0,024	0,035
2	Изопропанол	0,021	0,045	0,015	0,058	0,010	0,032
3	Ацетонитрил	0,028	0,044	0,025	0,054	0,017	0,031
4	ДМФА	0,047	0,041	0,045	0,061	0,034	0,038

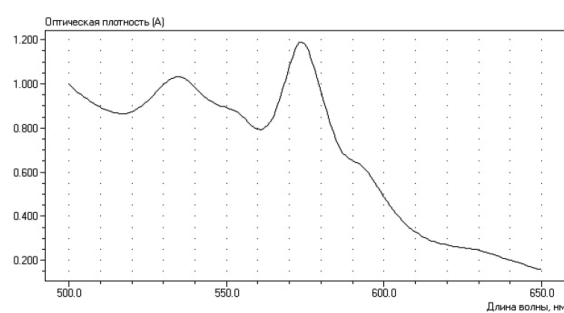
Для определения содержания ВП полученные экстракты и остатки смол и фракций смол в виде толуольных растворов спектрофотометрировались в видимом диапазоне 500-600 нм. В спектрах поглощения (Рисунок 4.1) наблюдается наличие четких полос поглощения при 530 нм и 575 нм, характерных для ванадилпорфиринов. Вычисленное по формуле (2.4) содержание ВП представлено в Таблице 4.4.

Таблица 4.3 – Доля ванадия в экстрактах и остатках смол и фракций смол R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> с учетом их выхода

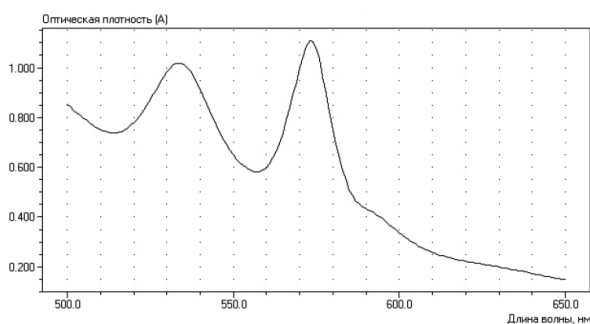
№	Растворитель	Доля V, % мас.					
		СМОЛЫ		R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	
		Э	О	Э	О	Э	О
<b>Сморозинское</b>							
1	Ацетон	22,6	77,4	12,1	87,9	14,4	85,6
2	Изопропанол	11,3	88,7	8,5	91,5	9,1	90,9
3	Ацетонитрил	10,0	90,0	7,8	92,2	8,0	92,0
4	ДМФА	52,1	47,9	42,5	57,5	29,3	70,7
<b>Ашальчинское</b>							
1	Ацетон	11,7	88,3	17,7	82,3	24,7	75,3
2	Изопропанол	5,1	94,9	3,8	96,2	2,6	97,4
3	Ацетонитрил	4,3	95,7	4,1	95,9	2,9	97,1
4	ДМФА	39,4	60,6	26,5	73,5	51,7	48,3



*a*



*б*



*в*

Рисунок 4.1 – Оптический спектр поглощения ДМФА-экстракта исходных смол (*a*), бензольных (*б*) и спирто-бензольных смол (*в*) ТН Смородинского месторождения



Таблица 4.4 – Содержание ванадилпорфиринов в экстрактах и остатках смол и фракций (R<sub>1</sub>) и (R<sub>2</sub>) смол

№	Растворитель	Содержание ВП, мг/100г					
		Смолы		R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	
		Э	О	Э	О	Э	О
Смородинское							
1	Ацетон	691,2	279,2	395,2	301,6	189,4	131,6
2	Изопропанол	490,7	370,2	276,8	324,2	109,3	145,1
3	Ацетонитрил	724,1	330,2	449,6	316,9	215,9	123,3
4	ДМФА	790,8	166,4	495,8	208,6	241,6	98,5
Ашальчинское							
1	Ацетон	160,8	74,1	205,2	136,8	79,4	65,2
2	Изопропанол	150,6	78,8	148,2	154,3	54,5	77,5
3	Ацетонитрил	191,7	79,7	274,5	128,4	99,8	63,3
4	ДМФА	219,5	11,9	394,4	35,1	104,4	37,8

Как показывают полученные результаты, при экстракции ВП из смол и фракций смол (бензольных и спирто-бензольных смол) органическими растворителями концентрирование ВП происходит преимущественно в экстрактах смол. Однако с учетом выхода экстрактов и остатков (Таблица 4.5) доля ВП выше в остатках. Исключение составляют экстракты смол, выделенные с помощью ДМФА в качестве экстрагента, где доля ВП выше, чем в остатках.

Таблица 4.5 – Доля ванадилпорфиринов в экстрактах и остатках смол R<sub>1</sub> и R<sub>2</sub> с учетом их выхода

№	Растворитель	Доля ВП, мг/100г					
		Смолы		R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	
		Э	О	Э	О	Э	О
Смородинское							
1	Ацетон	42,2	57,8	15,2	84,8	16,7	83,3
2	Изопропанол	17,2	82,8	12,9	87,1	15,4	84,6
3	Ацетонитрил	21,2	78,8	13,8	86,2	22,9	77,1
4	ДМФА	76,9	23,1	57,8	42,2	58,9	41,1
Ашальчинское							
1	Ацетон	27,7	72,3	36,4	63,6	35,2	64,8
2	Изопропанол	18,2	81,8	6,5	93,5	6,0	94,0
3	Ацетонитрил	14,5	85,5	16,9	83,1	8,1	91,9
4	ДМФА	91,2	8,8	84,6	15,4	71,2	28,8

Анализ полученных результатов позволяет выявить, что:

- доля ВП в остатках исходных смол, бензольных и спирто-бензольных смол больше, чем в соответствующих экстрактах в случае использования ацетона, изопропанола и ацетонитрила в качестве экстрагентов;
- максимальная доля ВП из смол и фракций смол достигается при использовании ДМФА в качестве экстрагента;
- наименьшее содержание ВП в экстрактах фракций смол в большинстве случаев наблюдается при использовании изопропанола в качестве растворителя;
- в случае с ТН Смородинского месторождения доля ВП в экстрактах бензольных смол в основном меньше, чем в экстрактах спирто-бензольных смол;
- в случае с ТН Ашальчинского месторождения доля ВП в экстрактах бензольных смол выше, чем в экстрактах спирто-бензольных смол;
- для смол и фракций смол ТН Ашальчинского месторождения доля ВП в ДМФА экстрактах выше, чем для ТН Смородинского месторождения.

В Таблице 4.6 представлены данные элементного состава экстрактов и остатков фракций смол ТН двух групп. При анализе элементного состава экстрактов  $R_1$  и  $R_2$  смол наблюдается следующее:

- содержание С и Н в экстрактах и остатках бензольных и спирто-бензольных смол изменяется в диапазоне 66 – 84 % С и 7-10 % Н;
- азот концентрируется преимущественно в экстрактах, а сера в остатках смол после экстракции как для бензольных ( $R_1$ ), так и спирто-бензольных смол ( $R_2$ );
- при сравнении содержания азота в экстрактах бензольных и спирто-бензольных смол, установлено, что содержание азота преобладает в экстрактах спирто-бензольных смол;
- при сравнении содержания серы в остатках бензольных и спирто-бензольных смол, установлено, что содержание серы преобладает в остатках спирто-бензольных смол;
- содержание гетероорганических элементов (N, S) в экстрактах и остатках смол ТН Ашальчинского месторождения преимущественно выше, чем в

исследуемых объектах смол ТН Смородинского месторождения, что согласуется с условиями формирования нефтемещающих отложений.

Таблица 4.6 – Элементный состав экстрактов и остатков смол после экстракции

Объект		Содержание, % мас.			
		С	Н	N	S
Ацетон					
Смородинское	R <sub>1</sub> Э	80,70	9,03	0,71	3,74
	R <sub>1</sub> О	79,97	8,53	0,20	5,82
	R <sub>2</sub> Э	77,15	8,77	1,41	5,41
	R <sub>2</sub> О	78,21	8,27	1,07	6,06
Ашальчинское	R <sub>1</sub> Э	74,88	7,90	1,23	8,14
	R <sub>1</sub> О	70,33	7,15	1,15	8,32
	R <sub>2</sub> Э	79,44	8,75	1,49	8,87
	R <sub>2</sub> О	81,14	8,31	1,44	10,85
Изопропанол					
Смородинское	R <sub>1</sub> Э	72,73	8,64	0,82	4,49
	R <sub>1</sub> О	78,56	8,58	0,55	4,98
	R <sub>2</sub> Э	66,20	8,82	1,07	5,31
	R <sub>2</sub> О	78,73	8,90	0,94	5,58
Ашальчинское	R <sub>1</sub> Э	71,54	9,07	1,26	7,21
	R <sub>1</sub> О	80,83	9,53	0,98	8,52
	R <sub>2</sub> Э	72,51	9,78	1,48	7,99
	R <sub>2</sub> О	77,60	9,36	1,21	8,76
Ацетонитрил					
Смородинское	R <sub>1</sub> Э	79,99	10,25	0,84	5,19
	R <sub>1</sub> О	81,57	9,37	0,51	5,87
	R <sub>2</sub> Э	83,70	9,70	1,17	5,48
	R <sub>2</sub> О	80,63	9,95	0,54	6,27
Ашальчинское	R <sub>1</sub> Э	78,11	10,01	1,47	7,25
	R <sub>1</sub> О	80,16	9,87	0,80	8,49
	R <sub>2</sub> Э	77,90	10,05	1,77	7,86
	R <sub>2</sub> О	75,94	10,17	0,91	8,72
ДМФА					
Смородинское	R <sub>1</sub> Э	72,66	8,64	1,22	4,89
	R <sub>1</sub> О	75,22	8,38	0,94	5,65
	R <sub>2</sub> Э	66,80	10,02	1,54	5,05
	R <sub>2</sub> О	67,38	8,22	1,21	6,43
Ашальчинское	R <sub>1</sub> Э	71,87	9,00	2,69	6,15
	R <sub>1</sub> О	74,13	7,48	1,24	7,62
	R <sub>2</sub> Э	67,98	9,29	3,01	6,85
	R <sub>2</sub> О	70,12	7,48	1,61	7,99

На основе полученных данных элементного анализа были рассчитаны атомные соотношения Н/С для экстрактов и остатков смол исследуемых ТН (Таблица 4.7).

Таблица 4.7 – Атомные соотношение Н/С для экстрактов и остатков смол

Месторождение	R <sub>1</sub>		R <sub>2</sub>	
	Э	О	Э	О
Ацетон				
Смородинское	1,3	1,3	1,4	1,3
Ашальчинское	1,3	1,2	1,3	1,2
Изопропанол				
Смородинское	1,4	1,3	1,6	1,4
Ашальчинское	1,5	1,4	1,6	1,4
Ацетонитрил				
Смородинское	1,5	1,4	1,4	1,5
Ашальчинское	1,5	1,5	1,5	1,6
ДМФА				
Смородинское	1,4	1,3	1,8	1,5
Ашальчинское	1,5	1,2	1,6	1,3

В соответствии с представленными данными, наблюдается, что атомное соотношение Н/С для экстрактов смол выше, чем для остатков. Диапазон изменения атомного соотношения Н/С для экстрактов смол составляет 1,3–1,8, а для остатков – 1,2–1,6. Это указывает на большее количество ароматических структур в остатках как бензольных, так спирто-бензольных смол. Среди экстрактов и остатков как бензольных, так и спирто-бензольных смол наименьшее атомное соотношение Н/С отмечается при использовании ацетона в качестве экстрагента. По данным ИК-Фурье спектроскопии в выделенных экстрактах из смол ТН Ашальчинского и Смородинского месторождений имеются различия в структурно-групповом составе (Таблицы 4.8, 4.9).

Результаты обработки данных по структурно-групповому составу показали:

- интервалы значений спектральных коэффициентов, характеризующих конденсированность в экстрактах бензольных смол (R<sub>1</sub>Э) исследуемых ТН выше в среднем в 1,2 раза, чем в экстрактах спирто-бензольных смол (R<sub>2</sub>Э);

Таблица 4.8 – Структурно-групповой состав экстрактов фракций смол исследуемых ТН по данным ИК-Фурье спектроскопии

Объект	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	С/окс
Ацетон						
R <sub>1</sub>	1,8–3,0	0,4–0,6	4,5–6,5	0,7–1,3	0,5–1,1	1,1–1,5
R <sub>2</sub>	2,1–3,1	0,4–0,5	5,7–6,9	0,6–1,2	0,7–1,2	1,9–2,1
Изопропанол						
R <sub>1</sub>	1,7–2,8	0,3–0,4	3,1–5,2	0,6–1,2	0,4–1,1	0,6–2,0
R <sub>2</sub>	1,9–2,9	0,2–0,4	3,7–5,9	0,5–1,0	0,6–1,2	1,2–3,4
Ацетонитрил						
R <sub>1</sub>	1,6–1,7	0,2–0,4	2,3–4,9	0,6–1,0	0,4–1,4	1,6–1,7
R <sub>2</sub>	1,6–1,8	0,2–0,3	2,8–5,7	0,5–0,8	0,2–1,5	3,4–3,5
ДМФА						
R <sub>1</sub>	2,5–3,1	0,3–0,4	4,8–5,1	0,7–1,0	0,9–1,4	0,7–1,9
R <sub>2</sub>	2,7–3,4	0,2–0,4	5,3–5,5	0,6–0,9	0,7–1,7	3,0–3,1

Таблица 4.9 – Структурно-групповой состав остатков из фракций смол после экстракции по данным ИК-Фурье спектроскопии

Объект	Ал	Ар	Рз	Кн	Ок	С/окс
Ацетон						
R <sub>1</sub>	1,2–2,4	0,4–0,5	2,8–3,2	0,6–0,8	0,8–0,9	0,9–1,1
R <sub>2</sub>	1,1–2,1	0,5–0,7	2,6–2,7	0,7–1,1	0,7–0,8	1,2–1,4
Изопропанол						
R <sub>1</sub>	1,7–2,4	0,3–0,4	3,2–4,1	0,5–0,7	0,6–0,9	1,1–1,3
R <sub>2</sub>	1,9–2,2	0,4–0,4	2,4–3,3	0,8–0,9	0,5–0,7	1,3–1,4
Ацетонитрил						
R <sub>1</sub>	2,3–2,7	0,3–0,3	4,0–4,2	0,5–0,6	1,0–1,1	0,6–0,7
R <sub>2</sub>	2,0–2,1	0,2–0,3	3,8–4,0	0,4–0,6	0,5–0,9	0,9–1,1
ДМФА						
R <sub>1</sub>	2,1–2,4	0,3–0,4	2,5–2,8	0,5–0,7	0,8–0,9	0,7–0,8
R <sub>2</sub>	1,7–2,0	0,4–0,5	2,2–2,4	0,7–0,8	0,7–0,8	1,9–2,0

- максимальные значения спектральных коэффициентов, характеризующих ароматичность и конденсированность, имеют экстракты смол при использовании ацетона в качестве экстрагента;
- интервалы значений спектральных коэффициентов, характеризующих алифатичность и разветвленность, окисленность и осерненность в экстрактах спирто-бензольных смол (R<sub>2</sub>Э) исследуемых ТН выше, чем в экстрактах бензольных смол (R<sub>1</sub>Э);

– интервал значений спектральных коэффициентов, характеризующих ароматичность для экстрактов бензольных и спирто-бензольных смол исследуемых ТН ниже, чем для остатков смол. Интервал значений для экстрактов смол составляет 0,2–0,6 о.е., а для остатков смол интервал значений находится в диапазоне 0,3–0,7 о.е., что в среднем выше в 1,3 раза.

Полученные данные значений спектральных коэффициентов, характеризующих ароматичность, согласуются с данными по атомному соотношению Н/С. Данные элементного анализа по содержанию серы также согласуются со значениями спектральных коэффициентов, характеризующих осерненность.

Применение экстракционного способа выделения ВП для исследуемых смол и фракций смол ТН разновозрастных отложений с помощью ряда полярных органических растворителей показало, что максимальное концентрирование ванадилпорфиринов происходит с использованием ДМФА в качестве экстрагента. Установлено, что в ДМФА экстрактах из смол и фракций смол ТН Ашальчинского месторождения доля извлекаемых ванадилпорфиринов от их общего содержания выше, чем из исследуемых объектов ТН Смородинского месторождения. Однако, фактическое содержание ВП выше для всех экстрактов смол и фракций смол ТН Смородинского месторождения. Поэтому предпочтительным объектом для выделения ВП являются нефти и нефтяные объекты с высоким содержанием ванадия.

#### **4.2 Комплексообразование ДМФА экстрактов из смол с солями переходных металлов**

В качестве объекта для извлечения концентратов ВП была выбрана Смородинского месторождения (скв.№254) с высоким содержанием V (Таблица 3.2). Для оценки степени концентрирования ВП методом комплексообразования в различных условиях в качестве исходного объекта был исследован ДМФА экстракт из смол. Прямое спектрофотометрирование позволило установить содержание металлопорфиринов в смолах и ДМФА

экстракте смол. В ДМФА экстракте смол содержание ВП почти в 2 раза выше, чем в исходных смолах (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Содержание ванадилпорфиринов в смолах и ДМФА экстракте из смол

Исходные объекты	Содержание ВП, мг/100г
Смолы	382,4
ДМФА экстракт из смол	750,0

Предварительная экстракция смол с помощью ДМФА в качестве растворителя позволит выделить более чистые концентраты ВП, благодаря отсутствию конкурирующего комплексообразования с высокомолекулярными гетероорганическими структурами, входящих в состав ДМФА остатков из смол.

Распределение ВП в фильтрате (Ф) и осадке (О) в отсутствие комплексообразователя оценивалось при 25 °С (Таблица 4.11). 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 (Рисунок 4.2), как соотношение интенсивности полосы поглощения в области 280-350 нм (полосы поглощения гетероатомных структур) к 409±2 нм (полоса Сорэ порфиринов) за вычетом фонового поглощения. Чем ниже значение коэффициента К, тем меньшее содержание соэкстрагированных гетероатомных соединений в концентрате ВП.

Таблица 4.11 – Результаты экстракции с этанолом и ДМФА в отсутствие комплексообразователя при T =25°C

Растворитель	Выход Ф, % мас.	Содержание ВП, мг/100г		Доля ВП в Ф, %	К(Ф)
		О	Ф		
Этанол	92,8	569,2	936,4	95,5	1,93
ДМФА	89,3	668,8	814,0	90,8	2,17

В результате показано, что в отсутствие комплексообразователя основная доля ВП извлекается в фильтрат. Проведение серии экспериментов с комплексообразователем NiCl<sub>2</sub> в различных условиях (различных растворителей, мольного соотношения соль:азот, температурных режимах)

позволило определить оптимальные параметры процесса получения концентрата ВП с минимальной долей соэкстрагированных гетероатомных соединений. использовании.

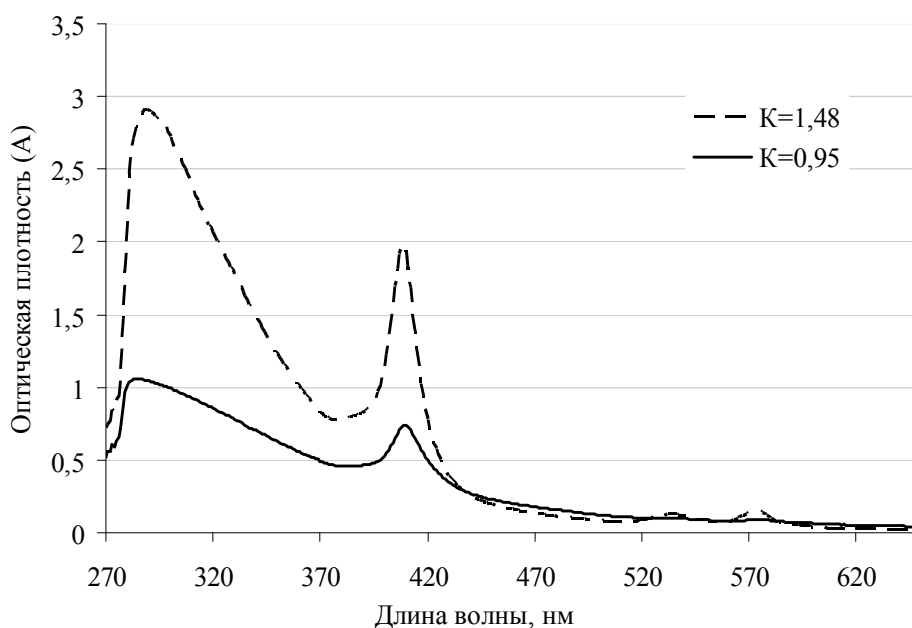


Рисунок 4.2 – Спектры поглощения в видимой и УФ-областях для фильтратов с разным условным коэффициентом  $K$  при комплексообразовании с хлоридом никеля с использованием этанола в качестве растворителя (1:1)

Выходы фильтрата ( $\Phi$ ) и остатка ( $O$ ) и содержание ВП в них при комплексообразовании с хлоридом никеля в различных условиях представлены в Таблице 4.12.

При различных температурных условиях комплексообразование ДМФА экстракта смол с хлоридом никеля эффективно (доля ВП в фильтрате 92,0 – 98,4%) при использовании этанола в качестве растворителя хлорида никеля. Установлено, что по сравнению с «холостым опытом» при взаимодействии гетероатомных компонентов исследуемого объекта с комплексообразователем коэффициент  $K$  в фильтратах ниже. В результате проведенных исследований наблюдается, что наименьшее значение коэффициента  $K$  характерно для остатков.



Таблица 4.12 – Результаты экстракции ДМФА экстракта смол различными растворителями в присутствии хлорида никеля

Растворитель	Отношение NiCl <sub>2</sub> : N (моль:моль)	Выход Ф, мас.%	Содержание ВП в Ф, 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 <sub>кип</sub> = 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 <sub>кип</sub> = 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

На основе полученных данных по взаимодействию ДМФА экстракта смол с хлоридом никеля при различных условиях можно сделать выводы:

- с увеличением мольного соотношения соль:азот выход фильтрата уменьшается с использованием как этанола, так и ДМФА в качестве растворителя соли;
- с увеличением температуры выход фильтрата уменьшается;
- ДМФА, как более полярный растворитель, в целом вызывает повышенное образование остатка по сравнению с этанолом.

По содержанию ВП в полученных продуктах можно сделать выводы:

- в подавляющем большинстве случаев концентрация ВП в фильтратах выше, чем в остатках;
- при  $t = 25^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{кип}}$  этанол обеспечивает более высокое обогащение фильтрата ВП по сравнению с ДМФА.

С учетом коэффициента  $K$  предпочтительными условиями для комплексообразования изучаемого ДМФА экстракта из смол с хлоридом никеля являются использование этанола в качестве растворителя соли при температуре 78°C.

Полученные результаты свидетельствуют о концентрировании ВП в продуктах взаимодействия нефтяных компонентов с кислотами Льюиса с высокой степенью чистоты (с минимальным содержанием примесей) при использовании этанола в качестве растворителя.

### **4.3 Усовершенствованная методика выделения ванадилпорфиринов методом колоночной хроматографии**

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 [69]. В результате гетероатомные соединения удерживаются в колонке, в то время как ванадилпорфирины 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 хроматографирования для получения фракций с максимальным количеством ванадилпорфиринов и минимальным содержанием примесей.

В качестве объекта исследования были выбраны смолы ТН Смородинского месторождения (скв. №254). Смолы, выделенные из нефти, были разделены на никель- и ванадилпорфириновые фракции (концентраты) на колонке с силикагелем путем последовательного элюирования бензолом и хлороформом (Рисунок 4.3) по известному методу [163].

В качестве сульфокатионита использовался широко известный КУ-2-8 (аналог Amberlite IR120), представляющий собой сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола. Сульфокатионит дополнительно растирался в фарфоровой ступке до состояния тонкодисперсного порошка. В качестве растворителей-элюентов применялись гексан, хлороформ и их смеси разного соотношения. Остатки образца вымывались из колонки 10% раствором изопропанола в хлороформе.

На первом этапе проводилось градиентное элюирование концентрата ванадилпорфиринов (A0) со ступенчатым повышением полярности элюента, в ходе которого были получены фракции A1 – A10 (Рисунок 4.4). После отгонки примерно 90% растворителя из каждой фракции появляется возможность по окраске фиксировать особенности распределения ванадилпорфиринов в элюатах. Так, изначально бесцветные либо слабоокрашенные фракции приобрели следующую окраску: A2 и A3 — пурпурную, A1 и A4 — желтовато-пурпурную, A5—A9 — от светло- до темно-желтой, A10— коричневую от светло-пурпурной с легким желтоватым оттенком до желто-коричневой. При этом насыщенный пурпурный цвет фракций A2 и A3 соответствует окраске раствора синтетического ванадилэтиопорфирина.

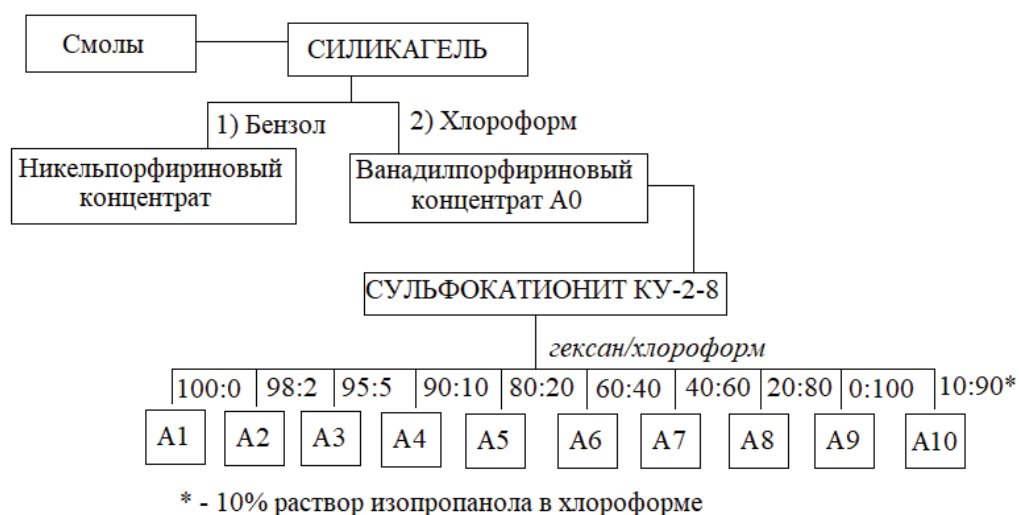


Рисунок 4.3 – Схема получения ванадилпорфиринового концентрата из смол и его фракционирования методом градиентного элюирования через сульфокатионит

Для оценки распределения ванадилпорфиринов по фракциям анализировались спектры поглощения в УФ и видимой областях (Рисунок 4.4).

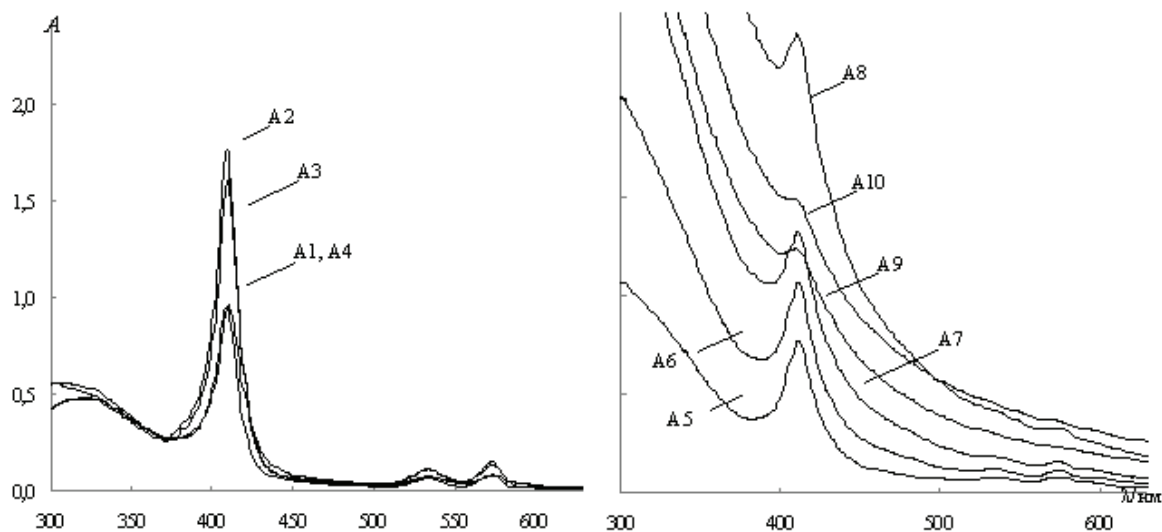


Рисунок 4.4 – Спектры поглощения в видимой и УФ-областях фракций, полученных в результате градиентного элюирования ванадилпорфиринового концентрата

По наличию полосы Сорэ при 410 нм можно судить о том, что все полученные фракции содержат ванадилпорфирины. При этом первичная оценка чистоты концентрата с учетом коэффициента  $K$  показала:

- условный коэффициент  $K$  является наименьшим для фракций A2 и A3 (0,10 и 0,12 соответственно), о чем свидетельствует минимальная интенсивность полосы поглощения при 300 нм на спектрах;
- фракции A1 и A4 отличаются от A2 и A3 только высотой полосы Сорэ, а интенсивность полос поглощения от примесей в них примерно одинаковая. Для A1 и A4 условный коэффициент  $K$  составляет 0,23 и 0,44 соответственно;
- для фракций A5-A10 коэффициент  $K$  выше 0,95.

Таким образом, полученные фракции можно поделить на две основные группы: A1–A4, содержащие наименьшее количество примесей и A5–A10, в которых полосы поглощения от примесей превышает интенсивность полосы Сорэ.

Для дальнейшей оценки количественного распределения ванадилпорфиринов по фракциям относительно исходного концентрата ванадилпорфиринов (А0), был применен новый параметр  $A_{ВП}/A_{фон}$ , где  $A_{ВП}$  – интенсивность поглощения света ванадилпорфиринами (интенсивность полосы Сорэ за вычетом фонового поглощения исходя из линии тренда), а  $A_{фон}$  – интенсивность поглощения фона (примесей) на той же длине волны.

Каждый спектр поглощения в видимой и УФ-области обрабатывали в программном обеспечении MS Excel 2010. Линии тренда рассчитывались по экспериментальным точкам в диапазоне 340–470 нм, исключая диапазон, соответствующий полосе Сорэ (от ~370 до ~450 нм). Аппроксимация проводилась с использованием экспоненциальной функции формулы  $y=ae^{-bx}$ . Точность аппроксимации  $R^2$  обработанных спектров в большинстве случаев варьировала от 0,9855 до 1, превышая 0,998. Используя аппроксимационное уравнение, интенсивность фонового поглощения  $A_{фон}$  (которая определяется концентрацией непорфириновых примесей) на длине волны полосы Сорэ рассчитывали для каждого спектра. Вычитая значение  $A_{фон}$  из экспериментально измеренной интенсивности полосы Сорэ,  $A_C$ , получали интенсивность поглощения света ВП,  $A_{ВП}$  ( $A_{ВП} = A_C - A_{фон}$ ). Результаты количественного распределения ванадилпорфиринов по фракциям относительно исходного концентрата представлены на Рисунке 4.5.

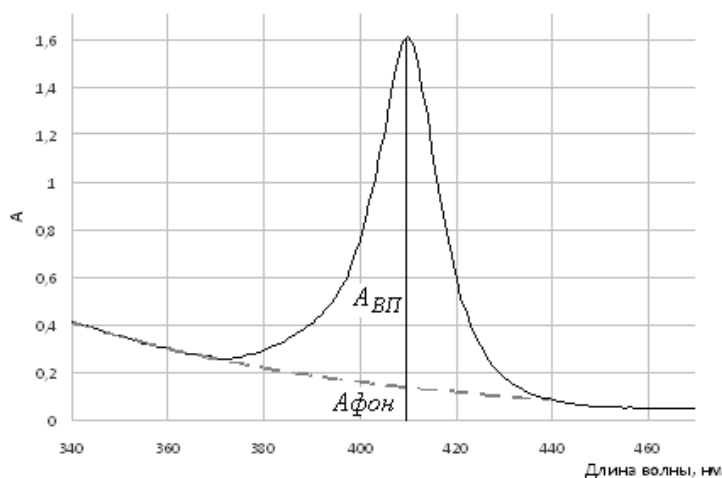


Рисунок 4.5 – Обработка спектра поглощения фракций А0–А10 в видимой и УФ-области

На Рисунке 4.6а представлено процентное соотношение высот полос Сорэ ( $A_{вп}$ ) для каждой фракции относительно значения, полученного при суммировании высот полос Сорэ для фракций А1–А10. 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% ванадилпорфиринов, а остальное на фракции А5–А10. В данном случае на Рисунке 4.6а представленное распределение достаточно условно, поскольку не учитывается возможность неравномерного распределения по фракциям разных типов ванадилпорфиринов, отличающихся коэффициентами экстинкции. Сопоставление вновь введенного параметра  $A_{вп}/A_{фон}$  для полученных фракций со значением, рассчитанным также и для первичного концентрата, позволяет предположить, что концентрирование ванадилпорфиринов происходит только во фракциях А1–А4 (Рисунок 4.6б).

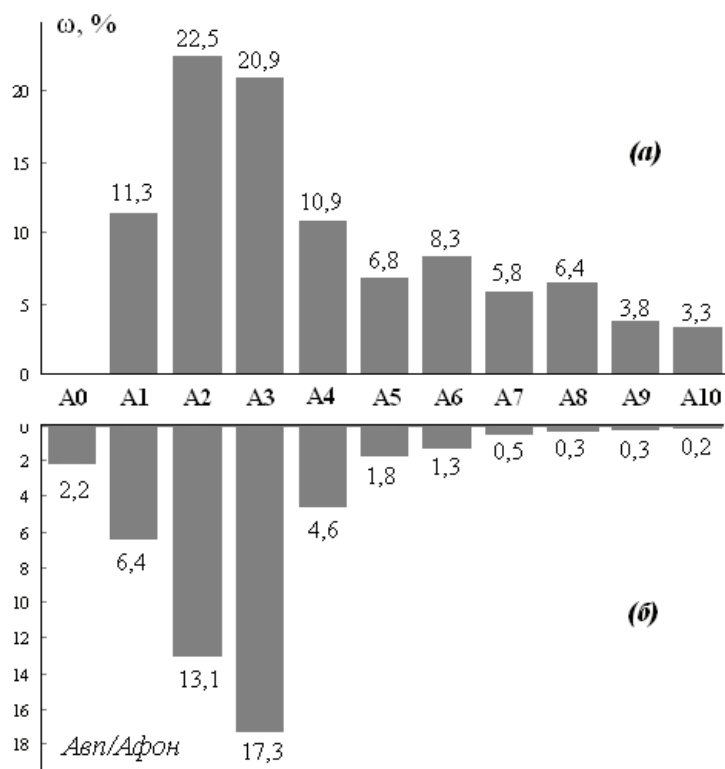


Рисунок 4.6 – Количественное распределение ванадилпорфиринов по фракциям (а) и качественная оценка обогащения выделенных фракций ванадилпорфиринами относительно первичного ванадилпорфиринового концентрата А0 (б);  $A_{фон}$  – поглощение фона

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 4.7.

Параметр  $A_{ВП}/A_{фон}$ , равный 1,3 и 0,1 соответственно для фракций В2 и В3, меньше, чем у первичного концентрата А0 (2,2, Рисунок 4.6б), что указывает на концентрирование ванадилпорфиринов только во фракции В1 ( $A_{ВП}/A_{фон} = 24,8$ ).

Достигнутая степень очистки ванадилпорфиринов позволила зарегистрировать MALDI-TOF масс-спектр фракции В1 с использованием *n*-нитроанилина в качестве матрицы (Рисунок 4.8).

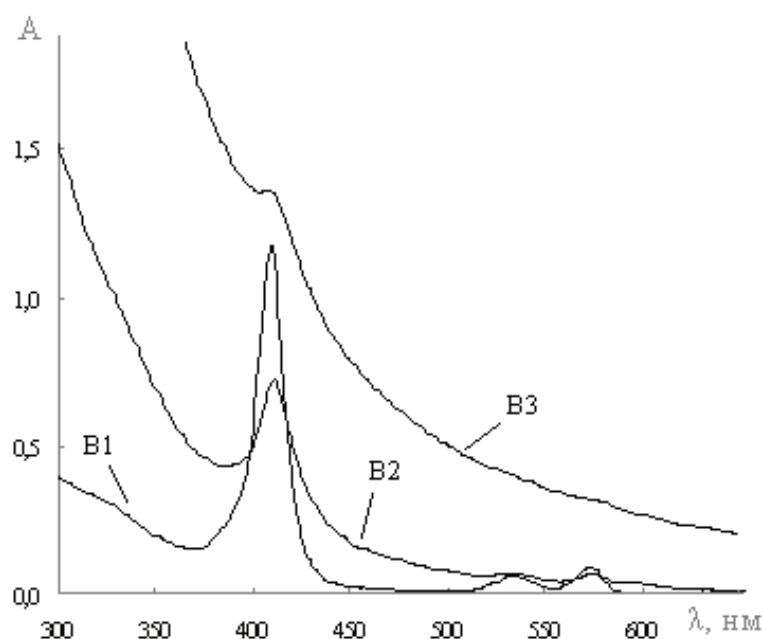


Рисунок 4.7 – Спектры поглощения фракций, полученных в результате градиентного элюирования ванадилпорфиринового концентрата по оптимизированной методике

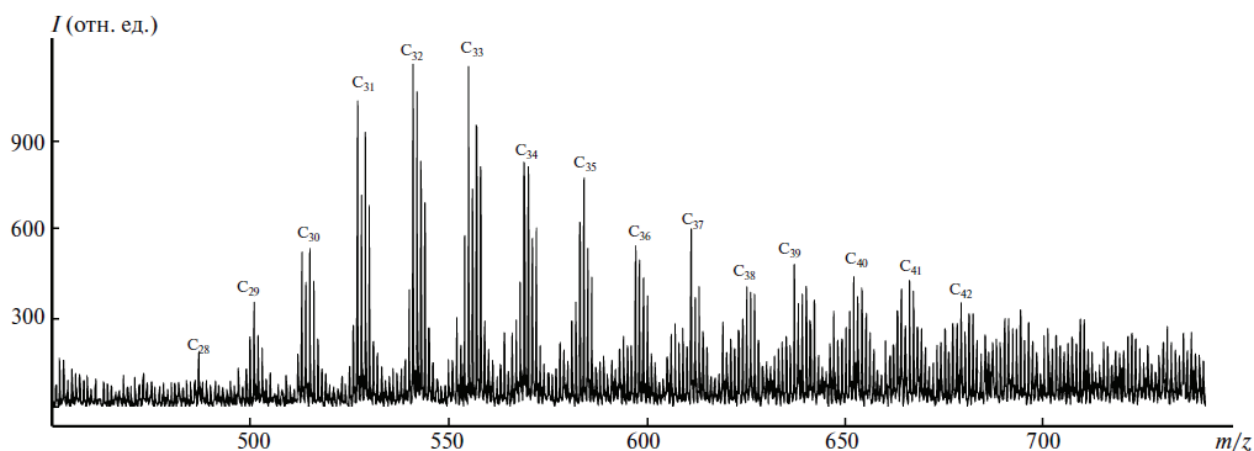


Рисунок 4.8 – MALDI-TOF масс-спектр фракции В1

В полученном масс-спектре фракции В1 идентифицированы пики гомологов С28–С42 двух наиболее распространенных типов нефтяных ванадилпорфиринов: 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 4.9. При этом ванадилпорфирины этио-типа уступают по содержанию порфиринам ДФЭП-типа ( $\Sigma_{\text{этио}}/\Sigma_{\text{ДФЭП}} = 1,18$ ), что считается признаком нахождения



нефти на стадии созревания [96, 173, 200]. Заметное усложнение спектра в области более высоких масс, по всей видимости, обусловлено присутствием примесей.

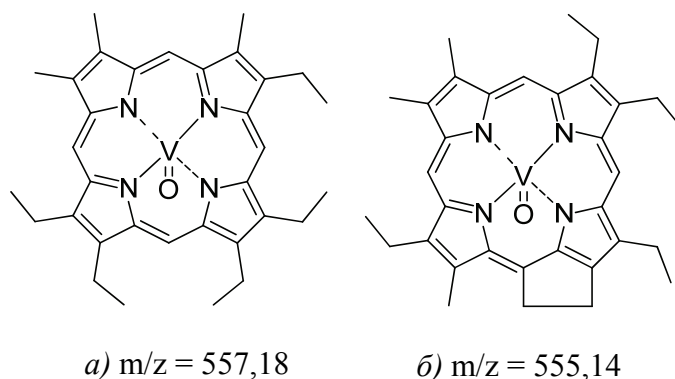


Рисунок 4.9 – Предполагаемая структура гомолога С33 ВП этио- (а) и ДФЭП- (б) типа

#### Выводы к главе 4

Таким образом, впервые обоснована возможность извлечения высокочистых ванадилпорфиринов 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.

**Глава 5****ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ГЕТЕРОАТОМНЫХ КОМПОНЕНТОВ СМОЛ  
НА УСТОЙЧИВОСТЬ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ К ОСАЖДЕНИЮ  
АСФАЛЬТЕНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ**

В течение последних десятилетий в Волго-Уральской нефтегазоносной провинции выявлены значительные запасы и ресурсы трудно извлекаемых тяжелых нефтей и природных битумов (сверхвязких нефтей). По разным оценкам около трети запасов сверхвязких нефтей (СВН) и природных битумов России находится на территории Республики Татарстан [201]. СВН характеризуются вязкостью в пластовых условиях более 10 тыс. мПа·с и их извлечение из пласта скважинными методами возможно только в случае снижения вязкости до уровня 10-50 мПа·с. В условиях снижения уровня воспроизводства активных запасов легко извлекаемых нефтей, в настоящее время ведутся различные исследования по изучению реологических свойств СВН, их компонентного состава для подтверждения технологий повышения нефтеотдачи пластов и эксплуатации скважин [202].

В зависимости от состава и свойств СВН, а также глубины залегания пласта-коллектора существуют различные технологии добычи ГН и природных битумов [203]. Широко известным среди них, с высоким коэффициентом нефтеотдачи, является метод парогравитационного дренирования (SAGD). В России промышленные работы по освоению залежей СВН ведутся на территории Республики Татарстан с 1999 г. на экспериментальном Ашальчинском месторождении, где этот метод хорошо себя зарекомендовал. Однако в последние годы повышенное внимание уделяется разработке нетепловых методов добычи СВН из тонких маломощных пластов (до 5 м), где неприменимы варианты с использованием парогравитационного дренажа. Как основной вариант нетеплового метода добычи СВН рассматривают технологии по закачке чистого углеводородного растворителя. При использовании чистого

растворителя появляется возможность освоения тонких продуктивных пластов, исключается использование воды, существенно снижаются капитальные и эксплуатационные затраты.

В процессах добычи СВН с использованием растворителей на основе легкокипящих алканов (пропан, бутан, пентан, гексан), могут возникать сложности в результате потери коллоидной устойчивости нефти и выпадения асфальтенов непосредственно в пласте, что приводит к снижению абсолютной проницаемости продуктивного пласта [37, 143, 204]. Для решения данной проблемы в нефтяной промышленности в некоторых случаях применяют ингибиторы осаждения (стабилизаторы) асфальтенов. Ингибиторы осаждения асфальтенов способны кинетически замедлять процесс образования твердой фазы асфальтенов, таким образом, обеспечивается стабильность нефтей и нефтяных объектов в процессах их добычи, транспортировки и переработки [150].

Особый интерес вызывают компоненты в составе нефтяных смол, как природных стабилизаторов частиц асфальтенов. Особое влияние на стабильность асфальтенов могут оказывать ванадилпорфирины в составе смол. Высокая доступность координационной сферы металла обеспечивается плоскоквадратной конфигурацией металлокомплексов, в результате чего металлопорфирины являются эффективными катализаторами. Поэтому ванадилпорфирины должны влиять на процессы осаждения асфальтенов.

### **5.1 Влияние смол и фракций смол на стабилизацию 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°C. Выход ТОД составляет 31-39,5 мас.%, что немного больше содержания смол. При сравнительном анализе состава смол и ТОД установлено, что содержание V в них соответственно для каждой ТН

различается примерно в 2 раза (Таблица 5.1). Содержание ВП в ТОД ниже в 2,5 и 4,5 раза, чем в смолах (для ТН Смородинского и Ашальчинского месторождений соответственно). Между содержанием V и ВП в смолах и ТОД наблюдается закономерность: для ТН с повышенным содержанием ванадия характерно также и повышенное содержание ВП.

Таблица 5.1 – Характеристика смол и тяжелого остатка деасфальтизата выше 500 °С для ТН

Месторождение		Смородинское	Ашальчинское
Содержание V, % мас.	Смолы	0,140	0,043
	ТОД	0,062	0,022
Содержание ВП, мг/100г	Смолы	350,9	142,4
	ТОД	119,6	31,1

На основе соотношения основных характеристичных полос поглощения в ИК-Фурье спектрах выявлены особенности структурно-группового состава смол и ТОД. Результаты структурно-группового состава выделенных смол и ТОД изучаемых ТН представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Характеристика структурно-группового состава смол и высококипящей фракции деасфальтизата выше 500 °С для изучаемых ТН

Месторождение	Объект	Содержание структурных групп, о.е.			Ароматичность C=C/C-H <sub>ал</sub>
		CH <sub>3</sub> +CH <sub>2</sub>	C=O <sub>ам</sub>	S=O	
Смородинское	Смолы	2,0	0,7	0,7	0,4
	ТОД	1,9	0,5	0,6	0,4
Ашальчинское	Смолы	3,5	0,7	1,5	0,3
	ТОД	4,0	0,5	0,9	0,3

Спектральный коэффициент, характеризующий ароматичность для смол и ТОД, выделенных из ТН Ашальчинского месторождения ниже, чем из ТН Смородинского месторождения. Однако, окисленность, доля S=O-групп, содержание метильных и метиленовых групп для смол и ТОД, выделенных из ТН Ашальчинского месторождения выше, чем из ТН Смородинского месторождения.

Склонность нефтей к осаждению асфальтенов можно оценивать при добавлении *n*-алкановых углеводородов непосредственно к нефти или к модельным нефтяным системам – к асфальтенам в растворе толуола. В зависимости от количества и природы осадителя существует предел, до которого коллоиды являются стабильными в среде. Выше этого предела коллоиды начинают флокулировать.

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.

Для оценки влияния ванадилпорфиринов на устойчивость ТН к осаждению асфальтенов необходимо их предварительное концентрирование из смол. Несмотря на то, что ранее удалось многократно повысить эффективность хроматографического способа обогащения ВП, стоит отметить, что в данном методе присутствует жесткое ограничение на массу навески разрабатываемого экстракта. Данный факт обусловлен как ограниченностью объема хроматографических колонок, так и существованием предела сорбционной емкости неподвижной фазы. Поэтому для экспрессности использовали концентраты ВП из смол и ТОД, полученные с помощью наименее трудоемкого процесса полярными растворителями (ацетон, изопропанол и ДМФА). Экстракты смол и ТОД ТН Ашальчинского и Смородинского месторождений далее использовались в качестве ингибиторов осаждения асфальтенов ТН Ашальчинского месторождения. Результаты по определению необходимого количества изучаемых экстрактов для предотвращения осаждения асфальтенов также оценивались по значениям  $K_{сп}$  деасфальтизата при 630 нм (Рисунок 5.1).

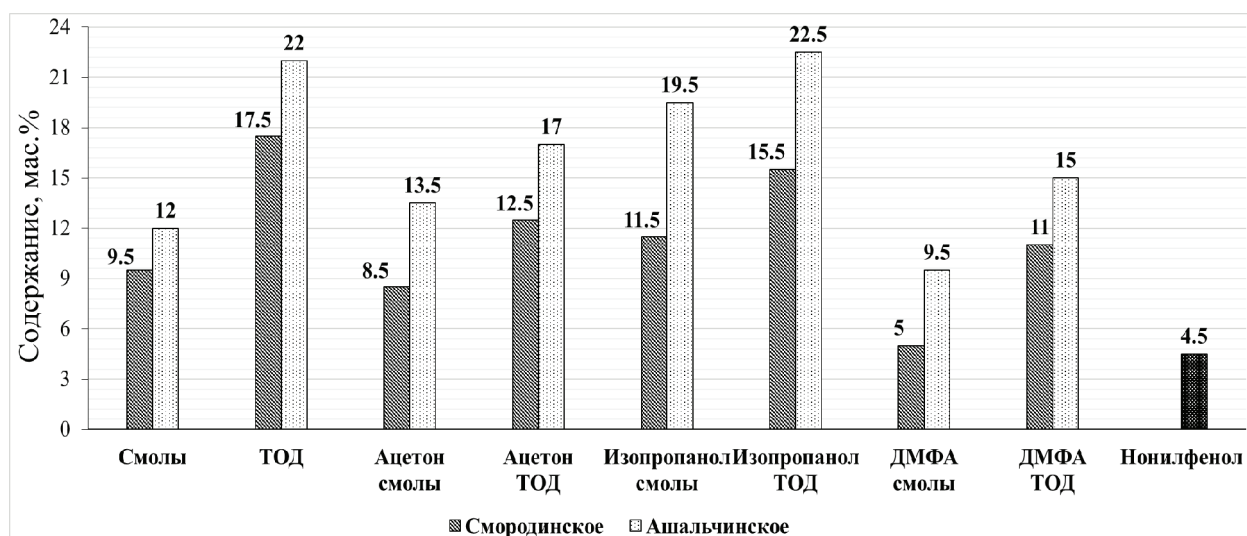


Рисунок 5.1 – Результаты по определению минимальных количеств ингибиторов осаждения асфальтенов

Анализ полученных результатов показал, что повышенное содержание V и VP в составе нефтяных смол, ТОД и экстрактов из них является необходимым условием для эффективности процессов ингибирования осаждения асфальтенов. Установлено, что добавка смол и ТОД с повышенным содержанием V и VP и с большей ароматичностью, выделенные из ТН Смородинского месторождения, различается по влиянию на осаждение асфальтенов. Однако процесс извлечения смол хроматографическим способом на силикагеле является трудоемким и длительным. Поэтому с точки зрения экономических и временных затрат в различных процессах производства, транспортировки и переработки в качестве ингибиторов осаждения асфальтенов можно предложить использование ТОД вместо смол.

По эффективности влияния на процесс осаждения асфальтенов экстракты, полученные с помощью ДМФА, являются достаточно эффективными ингибиторами. Так, ДМФА экстракт из смол показал сопоставимый результат по эффективности процесса ингибирования осаждения асфальтенов с синтетическим нонилфенолом.

Полученные результаты могут иметь перспективы практического использования в процессах интенсификации добычи нефти с использованием ингибиторов осаждения асфальтенов на основе природных амфифилов.

## **5.2 Динамика флоккуляции и осаждения асфальтенов в присутствии концентратов гетеросодержащих (N, S) соединений, выделенных из смол**

Размер асфальтеновых агрегатов зависит от свойств среды и таких условий, как температура, давление и скорость сдвига [205, 206]. Как правило, чем менее ароматичная среда, тем больше размер агрегатов. В смесях ароматических соединений, таких как толуол, и *n*-алканов, таких как *n*-гептан, средний размер агрегатов асфальтенов увеличивается с повышением содержания *n*-алканов или концентрации асфальтенов в растворе [207, 208]. Размер асфальтеновых хлопьев также увеличивается с уменьшением количества атомов углерода в *n*-алкановом разбавителе. При высоких концентрациях осадителя сильное притяжение между молекулами асфальтенов приводит к быстрому процессу агрегации, и поэтому асфальтеновые частицы микронного размера могут быть сразу обнаружены после дестабилизации. Однако при низких концентрациях осадителя обнаружение нестабильных асфальтенов может затрудняться медленной кинетикой [209]. Следовательно, выявление факторов, контролирующих кинетику, имеет решающее значение для предотвращения потенциальных проблем, связанных с асфальтенами.

Для выявления особенностей осаждения асфальтенов также может использоваться анализ кинетики их флоккуляции в системе растворитель-осадитель. Данный метод исследования, благодаря возможности создания большого количества принципиально новых модельных систем, позволит получить дополнительную информацию о стабильности асфальтенов и протестировать различные вещества в качестве ингибиторов их осаждения.

Методом визуализации процесса осаждения асфальтенов с использованием оптической спектроскопии оценивалась возможность использования смол и добавок концентратов N- и S-содержащих компонентов ТН Смородинского месторождения в качестве ингибиторов осаждения. В качестве добавок концентратов гетероатомных соединений выступили: фракции смол: азоторганические основания (АО) (высокомолекулярные АО – К-1, низкомолекулярные АО – К-3 и рафинат смол после выделения АО) и

серосодержащих соединений (ароматическая и полярная фракция) ТН Смородинского месторождения с повышенным содержанием ванадия на асфальтенах ТН Ашальчинского месторождения.

Было проведено исследование поведения асфальтенов в системе осадитель/растворитель с добавками концентратов гетероатомных соединений в кинетическом режиме методом спектрофотометрии с регистрацией оптической плотности при 610 нм. Регистрация проводилась от начала флокуляции асфальтенов (дестабилизации системы) и до наступления осаждения асфальтенов (равновесное состояние).

Флокуляцию асфальтенов фиксировали по возрастанию оптической плотности в видимой части спектра. По уменьшению видимого поглощения во времени определялось снижение концентрации асфальтенов в растворе в результате выделения их в отдельную фазу. Завершение флокуляции - выпадение асфальтенов из раствора можно наблюдать по уменьшению оптической плотности растворов асфальтенов.

Спектрофотометрическое исследование устойчивости асфальтенов проводили на спектрофотометре РЕ-5400 с автоматической регистрацией оптической плотности во времени. Как приведено в таблице 2.1 растворы амфифилов и асфальтенов приготовлены в толуоле. Во всех экспериментах растворы асфальтенов и амфифилов в толуоле помещались в кювету в соотношении 1:1, далее добавляли *n*-гептан в соотношении *n*-гептан/толуол 1,9:1. Все растворы готовились непосредственно перед началом эксперимента. Приготовленные образцы растворов асфальтенов и амфифила и чистого *n*-гептана после смешения имеют одинаковую концентрацию и одинаковое соотношение *n*-гептан/толуол, однако различную конечную концентрацию амфифила. Далее проводили измерения светопоглощения растворов при 610 нм в кинетическом режиме.

Динамика изменения оптической плотности толуольных растворов асфальтенов представлена на Рисунке 5.2.



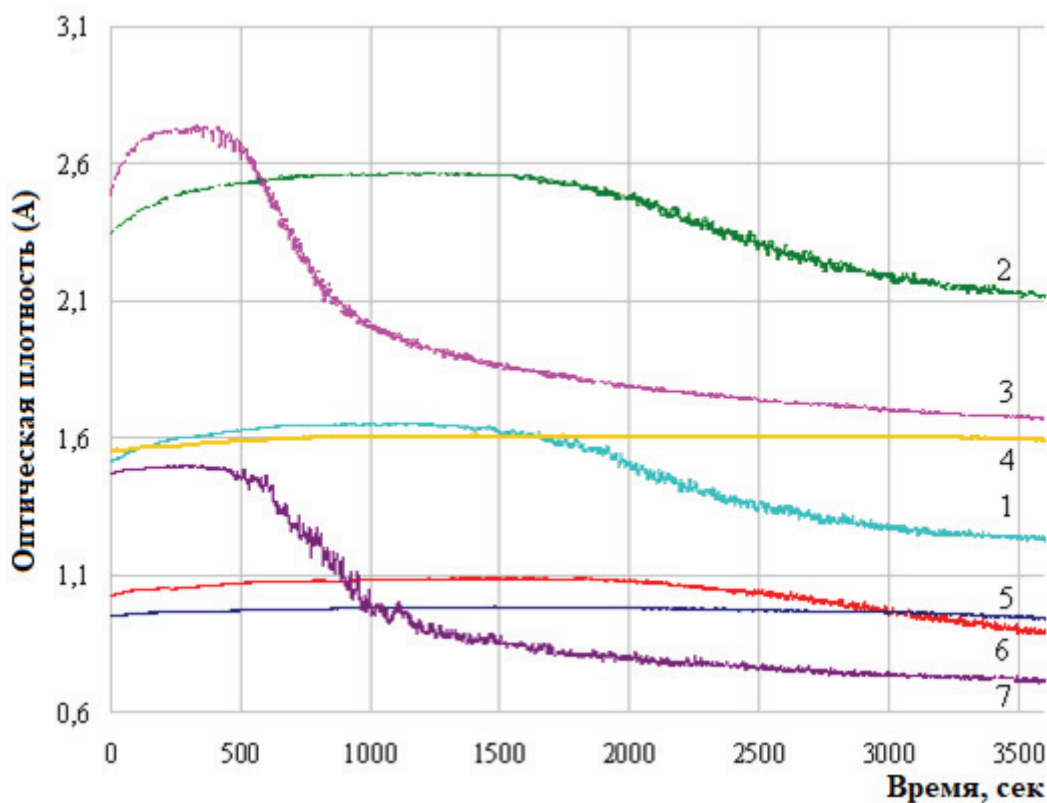


Рисунок 5.2 – Динамика изменения оптической плотности растворов асфальтенов (2 г/л) в толуоле после добавления *n*-гептана без добавок (1) и с добавлением концентратов N- и S-содержащих компонентов в *n*-гептане (3 г/л): АФ (2), ПФ (3), К-1 (4), смолы R0 (5), рафинат смол без АО (6), К-3 (7)

При концентрации К-1 3г/л поглощение оптической плотности раствора асфальтенов увеличивается незначительно, далее следует плато, после которого восстанавливается первоначальное значение параметра поглощения. Это означает, что наблюдается агрегация-деагрегация наиболее неустойчивых асфальтенов, однако они не выпадают. Следовательно, при использовании в качестве амфифила К-1, который характеризуется максимальным содержанием ванадия и ванадилпорфиринов в своем составе среди изучаемых добавок, уже при концентрации 3 г/л проявляется его ингибирующая способность в данных условиях.

В случае со смолами и рафинатом смол после выделения АО, выделенных из ТН Смородинского месторождения наблюдается увеличение поглощения оптической плотности с последующим резким снижением. Это свидетельствует о более быстрой флокуляции асфальтенов и выпадении их из раствора.

Максимум оптической плотности соответствует окончанию процесса роста частиц асфальтенов. Стабилизация асфальтенов наблюдается с увеличением концентрации смол до 5 г/л и рафината смол до 10 г/л.

При добавлении в систему фракции К-3, которая характеризуется высоким содержанием основного азота, но низким содержанием ванадия и ванадилпорфиринов в своем составе, ингибирования асфальтенов не наблюдается. Более того, при добавлении К-3 асфальтены начинают флокулировать и выпадать из раствора еще быстрее, чем без их добавления. Причем с постепенным увеличением концентрации К-3 до 10 г/л в системе наблюдается увеличение скорости флокулирования асфальтенов.

При использовании ароматической фракции АФ в качестве амфифила при концентрации 3 г/л наблюдается слабая ингибирующая способность. Стабилизация асфальтенов наблюдается при 8 г/л. При добавлении в систему фракции ПФ, которая характеризуется высоким содержанием полярных групп (C=O и S=O), а также низким содержанием ванадия и ВП в своем составе, ингибирования асфальтенов не наблюдается. Асфальтены начинают флокулировать и выпадать из раствора еще быстрее, чем без их добавления. С постепенным увеличением концентрации ПФ до 10 г/л в системе также наблюдается увеличение скорости флокулирования асфальтенов. В результате сравнительного анализа кинетических кривых установлено, что использование фракций смол, полученных методом жидкостно-адсорбционной хроматографии на модифицированном  $\text{NiCl}_2$  силикагеле, в качестве амфифилов не рекомендуется.

## Выводы к главе 5

В результате выявлены особенности влияния различных концентратов гетероатомных соединений из смол на агрегативную устойчивость асфальтенов в системе растворитель/осадитель. Показано, что:

- активность концентратов N-содержащих компонентов из смол по ингибированию осаждения асфальтенов повышается с увеличением в их составе содержания основного азота, ванадия и ванадилпорфиринов;
- фракция К-3 с высоким содержанием основного азота и низким содержанием ванадия и ванадилпорфиринов в своем составе способствует ускорению процессов флокуляции асфальтенов;
- активность S-содержащих компонентов из смол повышается с увеличением в их составе содержания ванадия и ванадилпорфиринов;
- при добавлении в систему фракции ПФ, которая характеризуется высоким содержанием полярных групп (C=O и S=O), а также низким содержанием ванадия и ВП в своем составе, ингибирования асфальтенов не наблюдается;
- для фракции высокомолекулярных АО (К-1) выявлена максимальная эффективность по ингибированию осаждения асфальтенов, которая превосходит исходные нефтяные смолы.

Таким образом, результаты по определению степени влияния экстрактов и гетероатомных компонентов из смол ТН с повышенным содержанием ванадия на флокуляцию асфальтенов позволили определить фракцию сопоставимую по эффективности ингибирования с дорогостоящим синтетическим продуктом (нонилфенол) [210].

## 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 бензольных 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 бензольных смол, которые характеризуются пониженным содержанием ароматических и кислородсодержащих структур. Максимальная доля ванадилпорфиринов в экстрактах из бензольных смол достигается при использовании N,N-диметилформаида 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 C<sub>28</sub>-C<sub>42</sub> 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.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВП – ванадилпорфирины.

ТН – тяжелая нефть.

СВН – сверхвязкая нефть.

СКВ – скважина.

ТНО – тяжелый нефтяной остаток.

ТОД – тяжелый остаток деасфальтизата.

НГБ – нефтегазоносный бассейн.

ИК – инфракрасный.

ДМФА – N,N-диметилформамид.

ДФЭП – дезоксофиллоэритроэтиопорфирин.

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия.

МАЛДИ – масс-спектрометрия матрично- активированной лазерной десорбции/ионизации.

Ал – алифатичность.

Ар – ароматичность.

Кнд – конденсированность.

Рз – разветвленность.

Ок – окисленность.

Ос – осерненность.

Ксп – коэффициент светопоглощения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meyer, R.F. Heavy oil and natural bitumen resources in geological basins of the world / R.F. Meyer, E.D. Attanasi, P.A. Freeman // U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, 2007.– 1084p.
2. Ancheyta, J. Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum / J. Ancheyta.– CRC Press, Taylor & Francis Group. XXIII, 2013.– P.524.
3. Ященко, И.Г. Тяжелые ванадиевоносные нефти России / И.Г. Ященко // Известия Томского политехнического университета.– 2012.– Т. 321, №1.– С.105-111.
4. Гольдберг, И.С. Основные закономерности размещения битумов на территории СССР / Закономерности формирования и размещения скоплений природных битумов: тр. ВНИГРИ. Л., 1979.– С.52–96.
5. Хаджиев, С.Н. Микроэлементы в нефтях и продуктах их переработки. / С.Н. Хаджиев, М.Я. Шпирт.– Москва: Наука, 2012.– 222 с.
6. Пунанова, С.А. К вопросу о металлоносных нефтях и возможности извлечения из них ванадия / С.А. Пунанова, Д. Нуkenов, Р.З. Мухаметшин // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.– 2013.– Т.10.– С.55-59.
7. Грибков, В.В. Один из возможных природных процессов обогащения нефтей ванадием // Попутные компоненты нефтей и проблемы их извлечения.– Л.: ВНИГРИ, 1989.– С.28–39.
8. Пунанова, С.А. Гипергенно преобразованные нафтиды: особенности микроэлементного состава / С.А. Пунанова, Т.Л. Виноградова // Геохимия.– 2014.– №1.– С.64-75.
9. Каюкова, Г.П. Химия и геохимия пермских битумов Татарстана / Г.П. Каюкова, Г.В. Романов, Р.Х. Муслимов [и др.]– М.: Наука, 1999.– 304 с.
10. Одинцова, Т.А. О характере трансформации нефти в условиях гипергенеза / Т.А. Одинцова, Б.А. Бачурин // Минералогия техногенеза.– 2008.– Т.9.– С.199-210.

11. Пунанова, С.А. Геохимические особенности гипергенно преобразованных нефтей / С.А. Пунанова, Т.Л. Виноградова // Геология нефти и газа.– 2012.– №3.– С.44-53.
12. Speight, J.G. Heavy and extra-heavy oil upgrading technologies. / J.G. Speight.– Gulf Professional Publishing, 2013.– 176 p.
13. 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.– P.849-854.
14. Дияшев, Р.Н. Перспективы получения ванадиевых концентратов из высокосернистых нефтей Татарии / Р.Н. Дияшев, Р.Х. Муслимов, Д.М. Соскинд // Нефтяное хозяйство.– 1991.– №5 .– С 13–16.
15. Муслимов, Р.Х. Комплексное освоение тяжелых нефтей и природных битумов пермской системы Республики Татарстан / Р.Х. Муслимов, Г.В. Романов, Г.П. Каюкова, Н.И. Искрицкая, И.Е. Шаргородский, Б.В. Успенский, Ю.А. Волков, М.М. Сагдеева, М.Р. Якубов и др.– Казань: Изд-во «ФЭН» Академии наук РТ, 2012.– 396 с.
16. Dechaine, G. Chemistry and association of vanadium compounds in heavy oil and bitumen, and implications for their selective removal / G. Dechaine, M. Gray // Energy & Fuels.– 2010.– V. 24.– P. 2795-2808.
17. Jenifer, A.C. A review of the unconventional methods used for the demetallization of petroleum fractions over the past decade / A.C. Jenifer, P. Sharon, A. Prakash, and P.C. Sande // Energy & Fuels.– 2015.– V.29, I. 12.– P. 7743-7752.
18. Liu, H. The distribution of Ni and V in resin and asphaltene subfractions and its variation during thermal processes / H. Liu, Z. Wang, A. Guo, C. Lin, K. Chen // Petroleum Science and Technology.– 2015.– V. 33, №2.– P. 203-210.
19. Мустафина, Э.А. Металлосоединения нефтей, их практические свойства и возможности выделения из нефтей и нефтяных вод / Э.А. Мустафина, О.Ю. Полетаева, Л.З. Рольник, Э.М. Мовсумзаде, Н.Л. Егуткин // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2016.– №5.– С.16-18.



20. Shpirt, M.Ya. Principles of the production of valuable metal compounds from fossil fuels / M.Ya. Shpirt, M.Ya. Visaliev, D.N. Nukenov, S.A. Punanova // *Solid Fuel Chemistry*.– 2013.– V. 47, №2.– P. 71-82.
21. Суханов, А.А. Металлоносный потенциал нефтей России и возможности его реализации / А.А. Суханов, Ю.Э. Петрова // *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*.– 2009.– №5.– С.8-13.
22. 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.– №4 (12).– С.31-55.
23. Yakubov, M.R. Vanadium and paramagnetic vanadyl complexes content in asphaltenes of heavy oils of various productive sediments / M.R. Yakubov, D.V. Milordov, S.G. Yakubova, G.R. Abilova, K.O. Sinyashin, E.G. Tazeeva, U.U. Borisova, N.A. Mironov, V.I. Morozov // *Petroleum Science and Technology*.– 2017.– V.35, I.4.– P. 1468-1472.
24. Камьянов, В.Ф. Нефтяные смолы и асфальтены. Химический состав нефтей Западной Сибири / В.Ф. Камьянов, Т.А. Филимонова, Л.В. Горбунова [и др.].– Новосибирск: Наука, 1968. - С.268-294.
25. Biktagirov, T.B. Electron paramagnetic resonance study of rotational mobility of vanadyl porphyrin complexes in crude oil asphaltenes probing the effect of thermal treatment of heavy oils / T.B. Biktagirov, M.R. Gafurov, M.A. Volodin, G.V. Mamin, A.A. Rodionov, V.V. Izotov, S.B. Orlinskii, A.V. Vakhin, D.R. Isakov // *Energy & Fuels*.– 2014.– V. 28. №10.– P. 6683-6687.
26. Унгер, Ф.Г. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов: Препр. №38 / Ф.Г. Унгер, Л.Н. Андреева // *Томский филиал СО АН СССР. Институт химии нефти – Томск*, 1986.– 29с.
27. Moschopedis, S.E. Thermal decomposition of asphaltenes / S.E. Moschopedis, S. Parkash, J.G. Speight // *Fuel*.– 1978.– V.57, I.7.– P. 431-434.

28. Спейт, Дж. Методы выделения и химические превращения нефтяных асфальтенов / Дж. Спейт, Ю.В. Поконова // Нефтехимия.– 1982.– Т.22, №1.– С.3–20.
29. Ritchie, R.G.S. Pyrolysis of Athabasca tar sands: analysis of the condensable products from asphaltene / R.G.S. Ritchie, R.S. Roche, W. Steedman // Fuel.– 1979.– V. 58, I. 7.– P. 523-530.
30. Brooks, B.T. Chemistry of petroleum. Hydrocarbons, N.Y. Reinhold, 1954.– P. 451-545.
31. Dickie, J.P. Macrostructures of asphaltic fractions by various instrumental methods / J.P. Dickie, T.F. Yen // Anal.Chem.– 1967.– V. 39.– P. 1847-1852.
32. Mullins, O.C. Asphaltenes, heavy oils and petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall // Eds.; Springer: New York, 2007. - 675 p.
33. Smith, E. Modern raman spectroscopy / E. Smith, G. Dent. // A Practical Approach, Chichester (England): John Wiley & Sons Ltd, 2005. - 225 p.
34. Mullins, O.C. The modified Yen model / O.C. Mullins // Energy & Fuels.– 2010.– V. 24, №4.– P. 2179-2207.
35. Gray, M.R. Consistency of asphaltene chemical structures with pyrolysis and coking behavior // Energy & Fuels.– 2003.– V.17, №6.– Pp.1566-1569.
36. Peng, P. Ruthenium-ions-catalyzed oxidation of an immature asphaltene: structural features and biomarker distribution / P. Peng, J. Fu, G. Sheng, A. Morales-Izquierdo, E.M. Lown, O.P. Strausz // Energy & Fuels.– 1999.– V. 13, №. 2.– P. 266-277.
37. Speight, J.G. Petroleum asphaltenes. Part 1. Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. / J.G. Speight // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP.– 2004.– V. 59.– №5.– P. 467–477
38. Andersen, S.I. Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum / S.I. Andersen, J.G. Speight // Petroleum Science and Technology.– 2001.– V. 19. - №1-2.– P. 1-34.
39. Elsharkawy, A.M. Characterization of asphaltenes and resins separated from water-in-oil emulsions / A.M. Elsharkawy, T.A. Al-sahhaf, M.A. Fahim, H.W.

- Yarranton // *Petroleum Science and Technology*.– 2008.– V.26, №2.– Pp.153-169.
40. Поконова, Ю.В. Нефтяные остатки, Спб.: ИК «Синтез», 2004. -156 с.
41. 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, П.И. Грязнов // *Нефтяная провинция*.– 2017.– №2(10).– С.53-70.
42. Сергиенко, С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. Смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таиманова, Е.И. Талалаев // М.: Наука. 1979.– 269 с.
43. Speight, J.G. *The chemistry and technology of petroleum*. New York: Marcel Dekker. 1999.– 934 p.
44. Zhao, X. Porphyrins in heavy petroleums: a review / X. Zhao, Ch. Xu, Q. Shi // *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures* Eds: Springer International Publishing, Switzerland, 2016.– P. 39-70.
45. Biktagirov, T. In situ identification of various structural features of vanadyl porphyrins in crude oil by high-field (3.4 T) electron–nuclear double resonance spectroscopy combined with density functional theory calculations / T. Biktagirov, M. Gafurov, G. Mamin, I. Gracheva, A. Galukhin, S. Orlinskii // *Energy & Fuels*.– 2017.– V. 31(2).– P. 1243-1249.
46. Pearcon, C.D. Comparison of processing characteristics of Magan and Wilmington heavy residues. Characterization of vanadium and nickel complexes in acid-base-neutral fractions / C.D. Pearcon, J.B. Green // *Fuel*.– 1989.– V.68.– P.465-468.
47. Эрдман, Д.Г. Геохимия высокомолекулярных неуглеводородных фракций нефти. В кн.: *Органическая геохимия*. М.: Недра. 1967. С.105.
48. Fish, R.M. Molecular characterization and profile identification of vanadyl compounds in heavy crude petroleums by liquid chromatography/graphite furnace atomic absorption spectrometry / R.M. Fish, J.J. Komlenic // *Anal.Chem.*– 1984.– Bd. 56.– №3.– P. 2452-2460.
49. Azevedo Mello, P. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues

- after microwave-induced combustion / P. de Azevedo Mello, J.S.F. Pereira, D.P. de Moraes, V.L. Dressler, E.M. de Moraes Flores, G. Knapp // *J. Anal. Atomic Spectrom.*– 2009.– V. 24, I. 7.– P. 911-916.
50. Filby, R.H. The nature of metals in petroleum / R.H. Filby // *The role of metals in petroleum. Ann-Arbor.*– 1975.– P. 31-58.
51. Антипенко, В.Р. Микроэлементы и формы их существования в нефтях / В.Р. Антипенко, В.Н. Мелков, В.И. Титов // *Нефтехимия.*– 1979.– Т.19.– С.723-737.
52. Надиров, Н.К. Новые нефти Казахстана и их использование: Металлы в нефтях / Н.К. Надиров, А.В. Котова, В.Ф. Камьянов и др. - Алма-Ата: Наука, – 1984.– С.448.
53. Герасимова, Н.Н. Состав и особенности распределения гетероатомов и микроэлементов в нефти и нефтяных остатках / Н.Н. Герасимова, В.И. Нестеренко, Т.А. Сагаченко, Г.Н. Алешин, Г.Г. Глухов // *Нефтехимия.*– 1979.– Т. 19.– С.768–773.
54. Hwang, J.S. EPR and spectroscopic studies of S-Methyl-N-salicylidene-hydrazine-carbothioato-phenanthroline-oxovanadium (IV) as model compound for vanadium bound to nitrogen and sulfur heteroatoms / J.S. Hwang, M.O. Hamad Al-Turabi // *Energy & Fuels.*– 2000.– V. 14.– P. 179-183.
55. Галимов, Р.А. Закономерности распределения V и Ni и их порфириновых комплексов в нефтяных компонентах / Р.А. Галимов, Л.Б. Кривоножкина, В.В. Абушаева, Г.В. Романов // *Нефтехимия.*– 1990.– Т. 30, №2.– С.170.
56. Montero, X. Inhibitors and coatings against vanadate-containing oil ash corrosion of boilers / X. Montero, M.C. Galetz // *Surface and Coatings Technology.*– 2016.– V. 304.– P. 211-221.
57. Kohli, K. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues / K. Kohli, R. Prajapati, S.K. Maity, M. Sau, M.O. Garg // *Fuel.*– 2016.– V. 175.– P. 264-273.
58. Sundararaman, P.R. Vanadyl porphyrins in exploration: maturity indicators for source rocks and oils / P.R. Sundararaman, L.D. Raedeke // *Applied Geochemistry.*– 1993.– V. 8.– P. 245–254.

59. Серебренникова, О.В. Происхождение, состав и трансформация нефтяных порфиринов: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.13 / Серебренникова Ольга Викторовна.– Томск, 1990.– 235 с.
60. Мархасин, И.Л. Физико-химическая механика нефтяного пласта.– М.: Недра, 1977.– 214 с.
61. Агагусейнова, М.М. Нефтяные металлопорфирины – катализаторы селективного окисления непредельных углеводородов / М.М. Агагусейнова, Г.И. Амануллаева, З.Э. Байрамова // Нефтегазохимия.– 2018.– Т.1.– С. 29-32.
62. Антипенко, В.Р. Состав и химическая структура нефтяных порфиринов / В.Р. Антипенко, О.В. Серебренникова, В.И. Титов // Нефтехимия.– 1979.– №3.– С.323–333.
63. Шульга, А.М. О структуре ванадилпорфиринов нефти / А.М. Шульга, Т.К. Мозжелина, О.В. Серебренникова // Нефтехимия.– 1980.– №2.– С.273–276.
64. McKenna, A. Identification of vanadyl porphyrins in a heavy crude oil and raw asphaltene by atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry / A. McKenna, J.Purcell, R. Rogers // Energy & Fuels.– 2009.– V. 23.– P. 2122–2128
65. Камьянов, В.Ф. Гетероатомные компоненты нефтей / В.Ф. Камьянов, В.С.Аксенов, В.И. Титов // Новосибирск, Наука, 1983.– 238 с.
66. Батуева, И.Ю. Химия нефти / И.Ю. Батуева, А.А. Гайле, Ю.В. Поконова [и др.]. Л.: Химия, 1984. 360 с.
67. Reynolds, J.G. Characterization of heavy residua by application of a modified D2007 separation and electron paramagnetic resonance / J.G. Reynolds // Liquid Fuels Technol.– 1985.– V. 3(1).– P. 73–105.
68. Ахметов, С.А. Физико-химические технологии глубокой переработки нефти и газа.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 1997.– 304 с.
69. Barwise, A. Separation and structure of petroporphyrins / A. Barwise, E. Whitehead // Phys Chem Earth.– 1980.– V. 12.– P. 181–192.
70. Gao, Y.Y. Distribution of nickel and vanadium in Venezuela crude oil / Y.Y. Gao, B.X. Shen, J.C. Liu // Petroleum Science and Technology.– 2013.– V.31, I.5.– P.509-515.

71. Серебренникова, О.В. Особенности состава нефтяных порфиринов / О.В. Серебренникова, Н.И. Шилоносова, В.Н. Буркова и др. // Геология нефти и газа.–1989.– №5.–С.46–51.
72. Измайлова, Д.З. Особенности молекулярного состава металлопорфиринов нефтей Волго–Уральской нефтегазоносной провинции / Д.З. Измайлова, В.М. Серебренников, Т.К. Мозжелина и др. // Нефтехимия.– 1996.– Т. 36.– №2.– С.116–121.
73. Галимов, Р.А. Ванадий– и никельсодержащие компоненты тяжелых нефтей и природных битумов: Дис... док. хим. наук: 02.00.13 / Галимов Равкат Абдулахатович.– Казань, 1998.– 264 с.
74. Василенко, П.А. Ванадий в нефтях и современные методы их деме­таллизации / П.А. Василенко, Д.Н. Ну­кенов, С.А. Пу­нано­ва, К.И. Якубсон // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений.– 2002.– №5.– С.41-45.
75. Aleshin, G.N. Distribution of vanadium and vanadyl porphyrins in petroleum distillates of different chemical types / G.N. Aleshin, Z.P. Altukhova, V.R. Antipenko, S.P. Marchenko, V.F. Kam'Yanov // Petroleum Chemistry U.S.S.R.– 1984.– V. 24, №4.– P. 191-195.
76. Mironov, N.A. Methods for studying petroleum porphyrins (Review) / N.A. Mironov, D.V. Milordov, G.R. Abilova, S.G. Yakubova, M.R. Yakubov // Petroleum Chemistry.– 2019.– V. 59, №10.– P. 1077-1091.
77. Caughey, W.S. The stability of metalloetioporphyrins toward acid / W.S. Caughey, A.H. Corwin // Journal of the American Chemical Society.– 1955.– V.77.– P. 1509–1513.
78. Миронов, Н.А. Хроматографическое извлечение ванадилпорфиринов из смол тяжелой нефти / Н.А. Миронов, К.О. Синяшин, Г.Р. Абилова, Э.Г. Тазеева, Д.В. Милордов, С.Г. Якубова, Д.Н. Борисов, П.И. Грязнов, Ю.Ю. Борисова, М.Р. Якубов // Известия Академии наук. Серия химическая.– 2017.– №8.– С.1450-1455.
79. Valek, R.W. The quantitative separation of tetraphenylporphyrins by thin-layer

- chromatography / R.W. Balek, A. J. Szutka // *Chromatography*.– 1965.– V.17.– P.127.
80. Ali, M. Nickel and vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils / M.F. Ali, H. Perzanowski, A. Bukhari, Adn. A. Al-Haj // *Energy & Fuels*.– 1993.– V. 7.– P. 179-184.
81. Freeman, D.H. Derivative spectroscopy of petroporphyrins. / D.H. Freeman, T.C. O'Haver // *Energy & Fuels*.– 1990.– V. 4.– P. 688–694.
82. Espinosa, P.M. Distribution of vanadyl porphyrins in a Mexican offshore heavy crude oil / P.M. Espinosa, A. Manjarréz, A. Campero // *Fuel Processing Technology*.– 1996.– V. 46.– P. 171–182.
83. Sundararaman, P. High-performance liquid chromatography of vanadyl porphyrins / P. Sundararaman // *Analytical Chemistry*.– 1985.– V. 57.– P. 2204.
84. Wandekoken, F.G. Method for the quantification of vanadyl porphyrins in fractions of crude oils by high performance liquid chromatography–flow injection–inductively coupled plasma mass spectrometry / F.G. Wandekoken, C.B. Duyck, T.C.O. Fonseca, T.D. Saint’Pierre // *Spectrochimica Acta – Part B Atomic Spectroscopy*.– 2016.– V. 119.– P. 1-9.
85. Márquez, N. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil / N. Márquez, F. Ysambertt, C. De La Cruz // *Analytica Chimica Acta*.– 1999.– V. 395, №3.– P. 343-349.
86. Espinosa, M. Separation and identification of porphyrin biomarkers from a heavy crude oil Zaap–1 offshore well, Sonda de Campeche, México / M. Espinosa, U.S. Pacheco, F. Leyte, R. Ocampo // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*.– 2014.– V. 18, №7.– P. 542.
87. Faramawy, S. Mass spectrometry of metalloporphyrins in Egyptian oil shales from Red Sea area / S. Faramawy, S.M. El-Sabagh, Y.M. Moustafa, A.Y. El-Naggar // *Petroleum science and technology*.– 2010.– V. 28.– P. 603-617.
88. Rytting, B.M. Ultrahigh-purity vanadyl petroporphyrins / B.M. Rytting, I.D. Singh, M.R. Harper, A.S. Mennito, Y. Zhang, P.K. Kilpatrick // *Energy & Fuels*.– 2018.– V. 32.– P. 5711-5724.

89. El-Sabagh, S.M. Occurrence and distribution of vanadyl porphyrins in Saudi Arabian crude oils / S.M. El-Sabagh // *Fuel Processing Technology*.– 1998.– V. 57.– P. 65-78.
90. Zhao, X. New vanadium compounds in venezuela heavy crude oil detected by positive-ion electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry/ X. Zhao, Q. Shi, M.R. Gray, C. Xu // *Scientific Reports*.– 2014.– V. 4.– P. 5373.
91. Liu, H. Characterization of vanadyl and nickel porphyrins enriched from heavy residues by positive-ion electrospray ionization FT-ICR Mass Spectrometry. / H. Liu, J. Mu, Z. Wang, S. Ji, Q. Shi, A. Guo, K. Chen, J Lu // *Energy & Fuels*.– 2015.– V. 29.– P. 4803-4813.
92. Liu, T. Distribution of Vanadium Compounds in Petroleum Vacuum Residuum and Their Transformations in Hydrodemetallization / T. Liu, J. Lu, X. Zhao, Y. Zhou, Q. Wei, C. Xu, S. Ding, Y. Zhang, T. Zhang, X. Tao, L. Ju, Q. Shi // *Energy & Fuels*.– 2015.– V.29.– P. 2089-2096.
93. Giraldo-Dávila, D. Selective ionization by electron-transfer MALDI-MS of vanadyl porphyrins from crude oils / D. Giraldo-Dávila, M.L. Chacón-Patiño, J.S. Ramirez-Pradilla, C. Blanco-Tirado, M.Y. Combariza // *Fuel*.– 2018.– V. 226.– P. 103.
94. Baker, E.W. Mass-spectrometry of porphyrins. II. Characterization of petroporphyrins / E.W. Baker, T.F. Yen, J.P. Dickie // *Journal of the American Chemical Society*.– 1967.– V. 89.– P. 3631-3640.
95. Rosell-Melé, A. High-performance liquid chromatography-mass spectrometry of porphyrins by using an atmospheric pressure interface. / A. Rosell-Melé, J. Carter, J. Maxwell // *American Society for Mass Spectrometry Spectrometry*.– 1996.– V. 7.– P. 965-971.
96. Xu, H. Characterization of petroporphyrins in Gudao residue by ultraviolet-visible spectrophotometry and laser desorption ionization-time of flight mass-spectrometry/ H. Xu, D. Yu, G. Que // *Fuel*.– 2005.– V. 84.– P. 647-652.



97. Nali, M. A systematic preparative method for petro-porphyrin purification. / M. Nali, M. Fabbi, A. Scilingo // *Petroleum Science and Technology*.– 1997.– V.15.– P. 307-332.
98. Putman, J.C. Chromatographic enrichment and subsequent separation of nickel and vanadyl porphyrins from natural seeps and molecular characterization by positive electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry / J.C Putman., S.M. Rowland, Y.E. Corilo, A.M. McKenna // *Anal. Chem.*– 2014.– V.86, №21.– P.10708.
99. 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.– P.161-168.
100. 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.– P.12435-12446.
101. 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, International Edition*.–2017.– V. 66, №8.– P. 1450-1455.
102. Johnson, A.L., Systematic preparative methods for petroporphyrin purification / A.L. Johnson, D.H. Freeman // *Energy & Fuels*.– 1990.– V. 4.– №6.– P. 695-699.
103. Rodgers, R.P. Molecular characterization of petroporphyrins in crude oil by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry / R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, M.R. Emmett, A.G. Marshall, M.A. Greaney, K. Qian // *Canadian Journal of Chemistry*.– 2001.– V.79.– P.546-551.
104. Гринько, А.А. Фракционирование смол и асфальтенов и исследование их состава и структуры на примере тяжелой нефти Усинского месторождения /

- А.А. Гринько, А.К. Головки // *Petroleum Chemistry*.– 2011.– V.51, №3.– С.204-213.
105. Boukir, A. Subfractionation, characterization and photooxidation of crude oil resins / A. Boukir, E. Aries, M. Guiliano, L. Asia, P. Doumenq, G. Mille // *Chemosphere*.– 2001.– V. 43, №3.– P. 279-286.
106. Shenghua, L. A study of the interactions responsible for colloidal structures in petroleum residua / L. Shenghua, Ch. Liu, G. Que, W. Liang, Y. Zhu // *Fuel*. 1997.– V.76, №14–15.– P.1459-1463.
107. Чешкова, Т.В. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Petroleum Chemistry*.– 2017.– V.57, №1.– P.33-40.
108. Peralta-Martínez, M.V. Determination of functional groups in Mexican vacuum residua / M.V. Peralta-Martínez, R. Vázquez-Ramírez, G. Blass-Amador // *Petroleum Science and Technology*.– 2008.– V.26, I.1.– P.91-100.
109. Christy, A.A. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy / A.A. Christy, B. Dahl, O.M. Kvalheim // *Fuel*.– 1989.– V.68, I.4.– P.430.
110. Cheshkova, T.V. Resins and asphaltenes of light and heavy oils: their composition and structure / T.V. Cheshkova, V.P. Sergun, E.Yu Kovalenko, N.N. Gerasimova, T.A. Sagachenko, R.S. Min // *Energy & Fuels*.– 2019.– V.33, №9.– P.7971-7982.
111. Porter, D.J. Analysis of petroleum resins using electrospray ionization tandem mass spectrometry / D.J. Porter, P.M. Mayer, M. Fingas // *Energy & Fuels*.– 2004.– V.18, I.4.– P. 987-994.
112. Sudipa, M.K. Determination of sulfur species in asphaltene, resin, and oil fractions of crude oils / M.K. Sudipa, O.C. Mullins, C.Y. Ralston, D. Sellis, C. Pareis // *Applied Spectroscopy*.– 1998.– V.52, №12.– P. 1522-1525.
113. Rudzinski, W.E. A Review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology / W.E. Rudzinski, T.M. Aminabhavi // *Energy & Fuels*.– 2000.– V.14, I.2.– P.464-475.

114. Zhang, J. Structure and reactivity of Iranian vacuum residue and its eight group-fractions / J. Zhang, Y. Tian, Y. Qiao, Ch. Yang, H. Shan // *Energy & Fuels*.– 2017.– V.31, №8.– P.8072-8086.
115. Бейко, О.А. Химический состав нефтей Западной Сибири / О.А. Бейко, А.К. Головки, Л.В. Горбунова, В.Ф. Камьянов, А.К. Лебедев, А.Н. Плюснин, Ю.В. Савиных, П.П. Сивирин, Т.А. Филимонова // Новосибирск: Наука. 1988. 288 с.
116. Гальперн, Г.Д. Гетероатомные компоненты нефти / Г.Д. Гальперн // *Успехи химии*.– 1976.– Т 45, №8.– С.1395-1427.
117. Абызгильдин, Ю.М. Порфирины и металлопорфириновые комплексы нефтей / Ю.М. Абызгильдин, Ю.И. Михайлюк, К.С. Яруллин, А.А. Ратовская // М.: Наука. 1977. 88 с.
118. Аскарлов, К.А. Порфирины: структура, свойства, синтез / К.А. Аскарлов, Б.Д. Березин, Р.П. Евстигнеева [и др.]. М.: Наука. 1985.– 333 с.
119. Zhao, X. Separation and characterization of vanadyl porphyrins in Venezuela Orinoco heavy crude oil / X. Zhao, Y. Liu, C. Xu, Y. Yan, Y. Zhang, Q. Zhang, S. Zhao, K. Chung, M.R. Gray, Q. Shi // *Energy & Fuels*.–2013.– V.27.– P.2874–2882.
120. Speight, J.G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*. Marcel Dekker. New York. 1991. 760 p.
121. Akmaz, S. The structural characterization of saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions of batiraman crude oil / S. Akmaz, O. Iscan, M.A. Gurkaynak, M. Yasar // *Petroleum Science and Technology*.– 2011.– V.29, I.2.– P.160-171.
122. Дмитриев, Д.Е. Моделирование молекулярных структур нефтяных смол и асфальтенов и расчет их термодинамической устойчивости / Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки // *Химия в интересах устойчивого развития*.–2010.– Т.18, №2.– С.177-187.
123. Franco, C.A. Effects of resin I on asphaltene adsorption onto nanoparticles: a novel method for obtaining asphaltene/resin isotherms / C.A. Franco, M.M. Lozano, S. Acevedo, N.N. Nassar, F.B. Cortés // *Energy & Fuels*.– 2016.– V. 30.– I. 1.– P. 264–272.

124. Castellano, O. Molecular interactions between Orinoco belt resins / O. Castellano, R. Gimón, C. Canelón, Y. Aray, H. Soscun // *Energy & Fuels*.– 2012.– V.26, I.5.– P. 2711.
125. Daxi, W. A quantum chemistry study on structural properties of petroleum resin / W. Daxi, P. Yueqiu, Zh. Hongye // *Petroleum Science*.– 2007.– V.4, №4.– P.89-93.
126. Murgich, J. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. / J. Murgich, J. Rodríguez M., Y. Aray. // *Energy & Fuels*.– 1996.– V.10.– P.68-76.
127. Li, Sh. Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition / Sh. Li, Ch. Liu, G. Que, W. Liang // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.– 1999.– V.22, I.1-3.– P.37.
128. Mousavi, M. The influence of asphaltene-resin molecular interactions on the colloidal stability of crude oil / M. Mousavi, T. Abdollahi, F. Pahlavan, E.H. Fini // *Fuel*.– 2016.– V. 183.– P. 262.
129. Merino-Garcia, D. Calorimetric evidence about the application of the concept of cmc to asphaltene self-association / D. Merino-Garcia, S.I. Andersen // *Journal of Dispersion Science and Technology*.– 2005.– V. 26.– P. 217-225.
130. Buckley, J.S. Solubility of the least-soluble asphaltenes / J.S. Buckley, J. Wang, J.L. Creek // *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*.– 2007.– V.24.– P.401-437.
131. Sedghi, M. Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics / M. Sedghi, L. Goual, W. Welch, J. Kubelka // *The Journal of Physical Chemistry B*.– 2013.– V.117, №18.– P. 5765-5776.
132. Yarranton, H.W. Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements / H.W. Yarranton, H. Alboudrone, R. Jakher // *Industrial and Engineering Chemistry research*.– 2000.– V.39, I.8.– P.2916.
133. Spiecker, P. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation // P. Spiecker, K. Gawrys, C. Trail, P. Kilpatrick //

- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.– 2003.– V. 220.– P. 9-27.
134. Merino-Garcia, D. Asphaltene Self-Association: Modeling and Effect of Fractionation With A Polar Solvent / D. Merino-Garcia, J. Murgich, S.I. Andersen // Petroleum Science and Technology.– 2004.– V. 22, I. 7-8.– P. 735-758.
135. Agrawala, M. An asphaltene association model analogous to linear polymerization / M. Agrawala, H.W. Yarranton // Industrial and Engineering Chemistry Research.– 2001.– V. 40.– P. 4664-4672.
136. Acevedo, S. Determination of the number average molecular mass of asphaltenes ( $M_n$ ) using their soluble A2 fraction and the vapor pressure osmometry (VPO) technique / S. Acevedo, K. Guzman, O. Ocanto // Energy & Fuels.– 2010.– V. 24, №3.– P. 1809-1812.
137. Pereira, J.C. Resins: The molecules responsible for the stability/instability phenomena of asphaltenes. / J.C. Pereira, I. López, R. Salas, F. Silva, C. Fernández, C. Urbina, J.C. López // Energy & Fuels.– 2007. V. 21. P. 1317-1321.
138. Gutierrez, L.B. Fractionation of asphaltene by complex formation with p-nitrophenol. A method for structural studies and stability of asphaltene colloids. / L.B. Gutierrez, M.A. Ranaudo, B. Mendez, S. Acevedo. // Energy & Fuels.– 2001.– V. 15.– P. 624-628.
139. Hosseini-Dastgerdi, Z. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: a review / Z. Hosseini-Dastgerdi, S.A.R. Tabatabaei-Nejad, E. Khodapanah, E. Sahraei // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering.– 2015.– V. 10.– P. 1-14.
140. Li, D.D. Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations / D.D. Li, M.L. Greenfield // Fuel.– 2014.– V.115.– P.347-356.
141. Castellano, O. Theoretical study of the  $\sigma$ - $\pi$  and  $\pi$ - $\pi$  interactions in heteroaromatic monocyclic molecular complexes of benzene, pyridine, and yhiophene dimers: implications on the resin-asphaltene stability in crude oil / O. Castellano, R. Gimón, H. Soscun // Energy & Fuels.– 2011.– V. 25.– P. 2526-2541.
142. Murgich, J. Intermolecular forces in aggregates of asphaltenes and resins / J.

- Murgich // *Petroleum Science and Technology*.– 2002.– V. 20, №9-10.– P. 983.
143. Akbarzadeh, K. Asphaltenes - problematic but rich in potential / K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek and O.C. Mullins // *Oilfield Review*.– 2007.– V. 19.– P. 22-43.
144. Fakher, Sh. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil / Sh. Fakher, M. Ahdaya, M. Elturki, A. Imqam // *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*.– 2020.– V.10.– P. 1183–1200.
145. Moura, L.G.M. Evaluation of indices and of models applied to the prediction of the stability of crude oils / L.G.M. Moura, M.F.P. Santos, E.L. Zilio, M.P. Rolemberg, A.C.S. Ramos // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.– 2010.– V. 74.– P. 77–87.
146. Ocanto, O. Influence of experimental parameters on the determination of asphaltenes flocculation onset by the titration method / O. Ocanto, F. Marcano, J. Castillo, A. Ferná'ndez, M. Caetano, J. Chirinos, and M.A. Ranaudo // *Energy & Fuels*.– 2009.– V. 23.– P. 3039-3044.
147. Amro, M.M. Effect of scale and corrosion inhibitors on well productivity in reservoirs containing asphaltenes / M.M. Amro // *Journal of Petroleum Science and Engineering*.– 2005.– V 46.– P. 243-252.
148. Garcia, M.D.C. Asphaltene deposition prediction and control in a Venezuelan north monagas oil field / M.D.C. Garcia, H. Magaly, O. Jose // *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 2003.
149. Chang, C.L. Asphaltene stabilization in alkyl solvents using oil-soluble amphiphiles / C.L. Chang, H. Foglel // *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1993.
150. Kraiwattanawong, K. Effect of asphaltene dispersants on aggregate size distribution and growth. / K. Kraiwattanawong, H.S. Fogler, S. Gharfeh, P. Singh, W. Thomason, S. Chavadej // *Energy & Fuels*.– 2009 – V. 23. P. 575-1582.
151. Rogel, E. Effect of inhibitors on asphaltene aggregation: a theoretical framework / E. Rogel // *Energy & Fuels*.– 2011.– V. 25, I.2.– P. 472-481.

152. Soorghali, F. Effects of native and non-native resins on asphaltene deposition and the change of surface topography at different pressures: an experimental investigation / F. Soorghali, A. Zolghadr, Sh. Ayatollahi // *Energy & Fuels*.– 2015.– V. 29, №9.– P. 5487-5494.
153. Leon, O. Adsorption of native resins on asphaltene particles: a correlation between adsorption and activity. / O. Leon, E. Contreras, E. Rogel, G. Dambakli, S. Acevedo, L. Carbognani, J. Espidel // *Langmuir*.– 2002.– V. 18.– P. 5106-5112.
154. Ren, T. Influence of the properties of resins on the interactions between asphaltenes and resins / T. Ren, Y. Wang, G. Zhang // *Petroleum Science and Technology*.– 2017.– V. 35, №14.– P. 1481-1486.
155. Alcazar-Vara, L.A. Effect of asphaltenes and resins on asphaltene aggregation inhibition, rheological behaviour and waterflood oil-recovery / L.A. Alcazar-Vara, L.S. Zamudio-Rivera, E. Buenrostro-Gonzalez // *Journal of Dispersion Science and Technology*.– 2016.– V. 37, I.11.– P. 1544-1554.
156. Liu, H. Peptizing effect of the native heavy resin fraction on asphaltenes / H. Liu, Zh. Liu, A. Guo, K. Chen, Sh. Sun, Z. Wang // *Energy & Fuels*.– 2018.– V.32, I.3.– P.3380-3390.
157. Marques, L.C.C. A study of asphaltene-resin interactions / L.C.C. Marques, J.O. Pereira, A.D. Bueno, V.S. Marques, E.F. Lucas, C.R.E. Mansur, A.L.C. Machado, G.J. González // *Journal of the Brazilian Chemical Society*.– 2012.– V.23.– P.1880.
158. Goual, L. Effect of resins and DBSA on asphaltene precipitation from petroleum fluids. / L. Goual, A. Firoozabadi // *American Institute of Chemical Engineers Journals*.– 2004.– V. 50.– I. 2.– P. 470-481.
159. 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.
160. McKay Rytting, B. High-purity vanadyl petroporphyrins: their aggregation and effect on the aggregation of asphaltenes / B. McKay Rytting, M.R. Harper, K.V.

- Edmond, Y. Zhang, and P.K. Kilpatrick // *Energy & Fuels*.– 2020.– V.34.– P.164-178.
161. Беккер, Г. Органикум. Практикум по органической химии / Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке, Э. Фангхенель, Ю. Фауст [и др.] // М.: Мир.– 1979.– 442 с.
162. Богомолов, А.И. Современные методы исследования нефтей / Под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темянка, П.И. Хотынцевой // Л.: Недра.– 1984.– 431 с.
163. Серебренникова, О.В. Геохимия порфиринов / О.В. Серебренникова, Т.В. Белоконь // Новосибирск: Наука.– 1984.– 88 с.
164. Воронова, О.С. Дифференцированное выделение азотистых соединений из нефти и продуктов ее деасфальтенизации / О.С. Воронова, Н.Н. Герасимова, Л.А. Цой, Т.А. Сагаченко, О.А. Бейко // *Нефтехимия*.– 1987.– Т.27.– №4.– С.447-454.
165. Безингер, Н.Н. Функциональный анализ азотистых оснований и амидов и групповой анализ азотистых соединений нефти. В сб.: Методы анализа органических соединений нефти, их смесей и производных / Н.Н. Безингер, Г.Д. Гальперн.– М.: Изд-во АН СССР, 1960.– С.141-169.
166. Исагулянц, В.И. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям / В.И. Исагулянц, Г.М. Егорова.– Москва: Издательство «Химия», 1965.– 517 с.
167. Сергун, В. П. Сернистые соединения в нефтях юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири / В.П. Сергун, Р.С. Мин // *Нефтехимия*.– 2012.– Т. 52, №2.– С.86-91.
168. Деменкова, П. Я. Об условиях образования нефтей.– Л.: Изд. ЛГУ, 1955. – Вып. 82.– С.182-198.
169. Yen, T.F. The role of Trace metals in petroleum – Ann Arbor: Ann-Arbor Science Publishers, 1975.– P.31-58.
170. Алешин, Г.Н. Распределение ванадия и ванадилпорфиринов по фракциям нефтей различных химических типов. / Г.Н. Алешин, З.П. Алтухова, В.Р. Антипенко и др. // *Нефтехимия*.– 1984.– Т. 24.– №6.– С.729-732.
171. Зубаиров, А.В. Районирование башкирского свода по перспективности на поиски углеводородов в среднем карбоне / *Нефтегазовое дело*. 2011. №5.



172. Dolphin, D. The porphyrins V1: structure and synthesis, part A.– Elsevier. 2012.– P. 664.
173. Doukkali, A. Separation and identification of petroporphyrins extracted from the oil shales of Tarfaya / A. Doukkali, A. Saoiabi, A. Zrineh, M. Hamad, M. Ferhat, J.M. Barbe, R. Guillard // *Geochemical study. Fuel.*– 2002.– V.81.– P.467-472.
174. Gao, Y.-Y. The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela Crude Oil / Y.-Y. Gao, B.-X. Shen, J.-C. Liu // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and environmental effects.*– 2012.– V. 34, I. 24.– P. 2260-2267.
175. Demirbas, A. Removing of resins from crude oils / A. Demirbas, O. Taylan // *Petroleum Science and Technology.*– 2016.– V.34, №8.– P. 771-777.
176. Горбунова, Л.В. Состав и строение смолистых компонентов нефтей Западной Сибири / Л.В. Горбунова, Т.А. Филимонова, В.Ф. Камьянов // *Нефтехимия.*– 1987.– Т. 27, №4.– С.455-461.
177. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. / Пер. с англ. М.: Иностранная литература, 1963.–590 с.
178. Юркевич, И.А. Сравнительное изучение высокомолекулярной части нефтей и битумов (в аспекте проблемы нефтеобразования) / И.А. Юркевич, Е.Р. Разумова.– М.: Наука, 1981.– 160 с.
179. Чешкова, Т.В. Смолы и асфальтены нефтей различной химической природы / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2019.– Т. 27, №1.– С.91-98.
180. Чешкова, Т.В. Состав и строение смолистых компонентов тяжелой нефти месторождения Усинское / Т.В. Чешкова, Е.Ю. Коваленко, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Нефтехимия.*– 2017.– Т. 57, №1.– С.33-40.
181. Головкин, А.К. Структурные превращения нефтяных смол и их фракций при термоллизе / А.К. Головкин, А.А. Гринько // *Нефтехимия.*– 2018.– Т. 58, №4.– С.391-398.
182. Grin'ko, A.A. Aromatic sulfur-containing structural units of resins and asphaltenes in heavy hydrocarbon feedstock / A.A. Grin'ko, R.S. Min, T.A.

- Sagachenko, A.K. Golovko // *Petroleum Chemistry*.– 2012.– V.52, №4.– P.221-227.
183. Яновская, С.С. Распределение низкомолекулярных азотистых соединений в нефтях и органическом веществе пород верхней юры Западной Сибири / С.С. Яновская, Т.А. Сагаченко // *Нефтехимия*.– 2009.– Т. 49, №5.– С.374-379.
184. Ягафарова, Г.Г. Экологическая биотехнология в нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2001.– 213 с.
185. Эйгенсон, А.С. Распределение серы и азота по фракциям нефтей и остаткам / А.С. Эйгенсон, Е.Г. Ивченко // *Химия и технология топлив и масел*.– 1977.– №8.– С.12-14.
186. Большаков, Г.Ф. Азоторганические соединения нефти.– Новосибирск: Наука, 1988.– 215 с.
187. Воронова, О.С. Природа азотистых оснований нефтей Западной Сибири / О.С. Воронова, Г.Ф. Большаков, О.А. Бейко, Ю.П. Туров // *Нефтехимия*.– 1985.– Т. 25.– №3 – С.349-359.
188. Gerasimova, N.N. Thermal transformations of organic nitrogen bases in resin components of oils of various types / N.N. Gerasimova, R.S. Min and T.A. Sagachenko // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*.– 2019.– V.12.– P.231-239.
189. Strelnikova, E.B. Oxygen-containing organic compounds of the bituminous components of high-moor peat from the south of Western siberia / E.B. Strelnikova, O.V. Serebrennikova, Y.I. Preis // *Solid Fuel Chemistry*.– 2014.– V.48, №2.– P.85-91.
190. Большаков, Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986.– 243 с.
191. Чешкова, Т.В. Химический состав нефти крапивинского месторождения (сообщение 4) / Т.В. Чешкова, Н.Н. Герасимова, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*.– 2017.– Т. 328, №8.– С.6-15.
192. Liu, P. Characterization of sulfide compounds in petroleum: selective oxidation followed by positive-ion electrospray fourier transform ion cyclotron resonance

- mass spectrometry / P. Liu, Ch. Xu, Q. Shi, N. Pan, Y. Zhang, S. Zhao, and K. H. Chung // *Anal. Chem.*– 2010.– V.82, №15.– P.6601-6606.
193. Behbehani, H. Comparison study for the distribution of organo-sulfur containing compounds of two kuwaiti crude oil distillates / H. Behbehani, M. Alqallaf, O. M. El-Dusouqui // *Petroleum Science and Technology.*– 2005. V.23, I.3-4.– P.219-233.
194. Шарипов, А.Х. Получение сероорганических соединений из природного углеводородного сырья // *Нефтехимия.*– 2004.– Т.44, №1.– С.3-10.
195. Плюснин, А.Н. Фракционирование смолисто-асфальтеновых веществ нефти тетрахлоридом титана / А.Н. Плюснин, Г.П. Хохлова, Ю.Г. Кряжев, В.А. Мартынова // *Нефтехимия.*– 1976.– Т. 16, №4.– С.635-639.
196. Antipenko, V.R. Composition of the products of reaction of the components of residual petroleum fractions with ferric chloride / V.R. Antipenko, G.S. Pevneva, L.I. Zemtseva // *Petroleum Chemistry.*– 1994.– V. 34. №1.– P. 84-96.
197. Antipenko, V.R. Extraction of heteroatomic components from heavy crude oil with binary dimethylformamide-metal chloride systems / V.R. Antipenko, L.I. Zemtseva, G.S. Pevneva // *Petroleum Chemistry.*– 1991.– V.31. №1.– P.108-115.
198. Хохлова, Г.П. Комплексообразование некоторых синтетических полимеров, моделирующих структурные фрагменты асфальтенов, с тетрахлоридом титана / Г.П. Хохлова, А.Н. Плюснин, Ю.Г. Кряжев // *Нефтехимия.*– 1979.– Т.19, №1.– С.148-156.
199. Хохлова, Г.П. Разделение нефтяных остатков комплексообразованием с  $TiCl_4$  / Г.П. Хохлова, А.Н. Плюснин // *Нефтехимия.*– 1983.– Т.23, №3.– С.419-423.
200. Chen, J.H. Porphyrin distributions in crude oils from the Jiangnan and Biyang basins, China / J.H. Chen, R.P. Philp // *Chemical Geology.*– 1991.– V.91.– №2.– P.139-151.
201. Войтович, С.Е. Основные принципы подсчета запасов сверхвязких нефтей Республики Татарстан / С.Е. Войтович, Т.П. Ахманова, Н.В. Акчурина // *Георесурсы.*– 2013.– Т. 1(51).– С.13-16.

202. Хромых, Л.Н. Обзор применения растворителей в процессе добычи высоковязкой нефти и природного битума / Л.Н. Хромых, А.Т. Литвин, А.В. Никитин // Международный научно-исследовательский журнал. — 2016. — №7 (49) Часть 4. — С.163-167.
203. Хазиев, Р.Р. Оценка возможности применения технологии SAGD на месторождении СВН Республики Татарстан / Р.Р. Хазиев, Е.Е. Андреева, А.Г. Баранова, Л.З. Анисимова, Р.Ф. Вафин, М.Ф. Салахова // Экспозиция Нефть Газ.— 2018.— Т. 2 (62).— С.28-32.
204. Mullins, O.C. Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall // New York: Springer, 2006. 692 p.
205. Rastegari, K. Kinetics of Asphaltene Flocculation / K. Rastegari, W.Y. Svrcek, H.W. Yarranton // Industrial & Engineering Chemistry Research.— 2004.— V.43(21).— P. 6861-6870.
206. Neilson, B.B. Effects of temperature and pressure on asphaltene particle size distributions in crude oils diluted with n-pentane // B.B. Neilson, W.Y. Svrcek, A. K. Mehrotra // Ind. Eng. Chem. Res.— 1994.— V.33.— P.1324.
207. Ferworn, K.A. Measurement of asphaltene particle size distribution in crude oils diluted with n-heptane / K.A. Ferworn, W.Y. Svrcek, A. K. Mehrotra // Ind. Eng. Chem. Res.— 1993.— V. 32.— P. 955.
208. Mason, T.G. Time-resolved small angle neutron scattering measurements of asphaltene nanoparticle aggregation in incompatible crude oil mixtures / T.G. Mason, M.Y. Lin // J. Chem. Phys.— 2003.— V.119 (1).— P.565.
209. Maqbool, T. Revisiting Asphaltene Precipitation From Crude Oils: A Case of Neglected Kinetic Effects / T. Maqbool, A.T. Balgoa, H.S. Fogler // Energy & Fuels.— 2009.— V.23, №7.— P.3681-3686.
210. Borisova, Y.Yu. Role of vanadylporphyrins in the flocculation and sedimentation of asphaltenes of heavy oils with high vanadium content / Y.Yu. Borisova, E.G. Tazeeva, N.A. Mironov, D.N. Borisov, S.G. Yakubova, G.R. Abilova, K.O. Sinyashin, and M.R. Yakubov // Energy & Fuels.— 2017.— V.31.— P.13382-13391.

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**ООО «НЕФТЕХИМГЕОПРОГРЕСС»**  
 Инновационные технологии в нефтегазовой отрасли  
[www.nhgp.ru](http://www.nhgp.ru)

Почтовый адрес: 420107, г. Казань, а/я 63

Тел.: (843) 2789411, моб.: +7(987)4031513

e-mail: [nhgp@mail.ru](mailto:nhgp@mail.ru)

юр.адрес: 420107, РТ, г. Казань, ул. Спартаковская, д.2, оф.5

ИНН 1655082101, КПП 165501001, ОКПО 72649752

р/с 40702810601000060741 в ПАО Банк ЗЕНИТ,

БИК 044525272, к/с 3010181000000000272

**СПРАВКА**

**о внедрении результатов диссертационной работы**

**Абиловой Гузалии Рашидовны**

Результаты диссертационной работы Абиловой Г.Р. на тему «Особенности состава смол тяжелых нефтей и их влияние на стабильность асфальтенов в нефтяных системах», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук, использованы в практике деятельности ООО «НЕФТЕХИМГЕОПРОГРЕСС» при разработке композиционных 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.

Генеральный директор, к.х.н.

Д.И. Тазеев

