

МЕТАЛЛОПОРФИРИНЫ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ: ИЗВЛЕЧЕНИЕ, МОДИФИКАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

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

**ИОФХ им. А.Е. Арбузова - обособленное структурное
подразделение ФИЦ КазНЦ РАН**

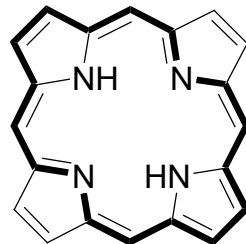
г. Казань

Практические свойства порфиринов

Катализаторы

Люминесцентные материалы

Органические фотоэлементы

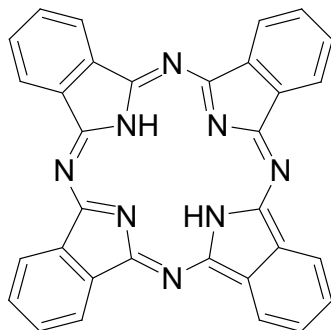


Сенсоры

Фотосенсибилизаторы

Красители

Фотодинамическая терапия



– фталоцианины

годовое производство >80 тыс. тонн

(Sorokin A.B. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 8152-8191)

Тяжелая нефть:

- содержание ванадилпорфиринов до 0.1%
- ванадилпорфирины могут быть извлечены при переработке тяжелых нефтяных остатков

Цель работы

Оценка каталитической активности комплексов переходных металлов 4-го периода с нефтяными порфириновыми лигандами в ряде модельных реакций (применяются в литературе для характеристики каталитической активности синтетических порфиринов и фталоцианинов):

$\text{R-SH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{R-S-S-R}$	$\text{R-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{O}_2} \text{R-CH(O)-CH}_2$	$\text{R-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{\text{O}_2} \text{R-CH}_2\text{-CHO}$
Окислительная демеркаптанализация	Эпоксидирование олефинов	Окисление первичных спиртов

Задачи

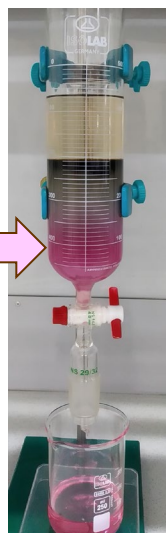
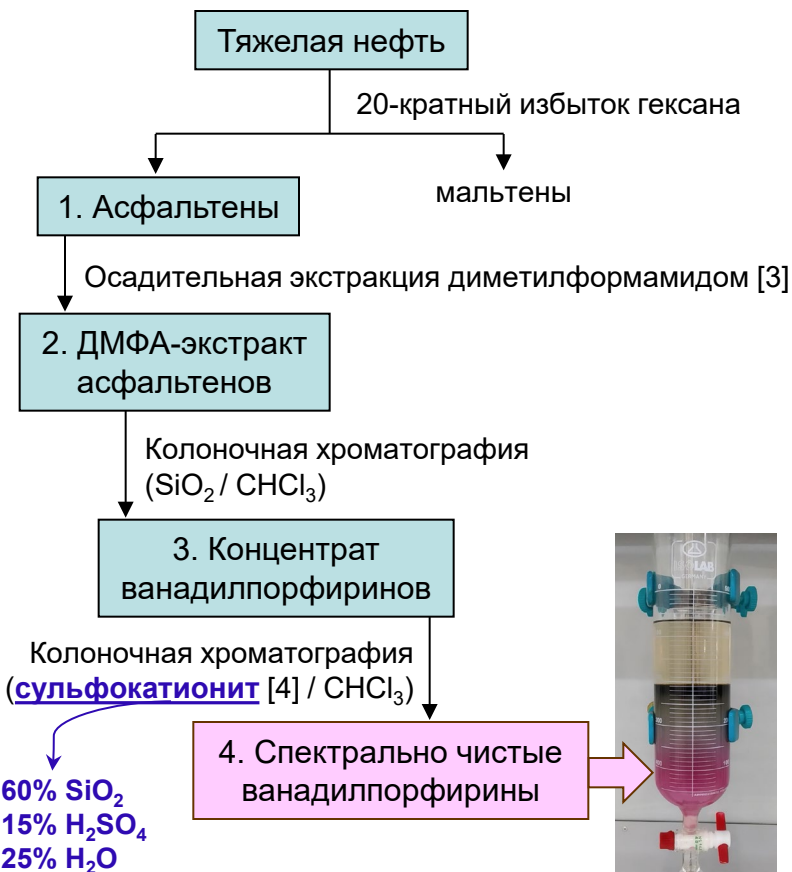
- Извлечение из нефти и глубокая очистка препаративных количеств нефтяных ванадилпорфиринов
 - Деметаллирование нефтяных ванадилпорфиринов
 - Синтез комплексов переходных металлов с нефтяными порфириновыми лигандами
-

Источник ванадилпорфиринов – тяжелая нефть Смородинского месторождения (Самарская обл.):

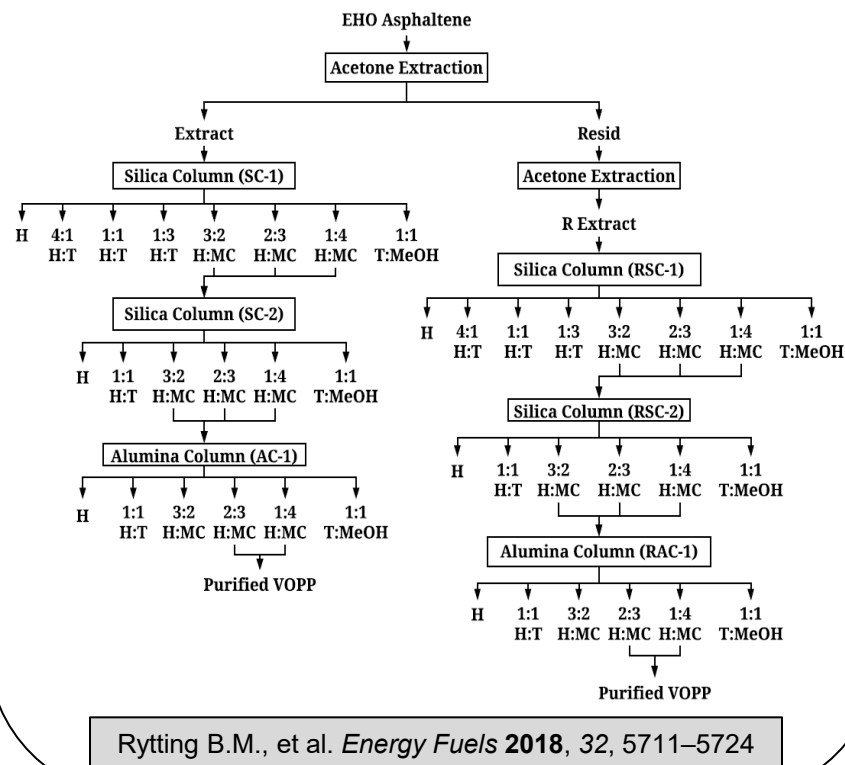
ρ , г/см ³	Сера, вес. %	Смолы, вес. %	Асфальтены, вес. %	V, вес. %	Ni, вес. %
0.947	4.45	34.15	11.90	0.057	0.015

Получение спектрально чистых нефтяных ванадилпорфиринов

Разработанный нами способ [1,2]



Способ, предложенный в литературе

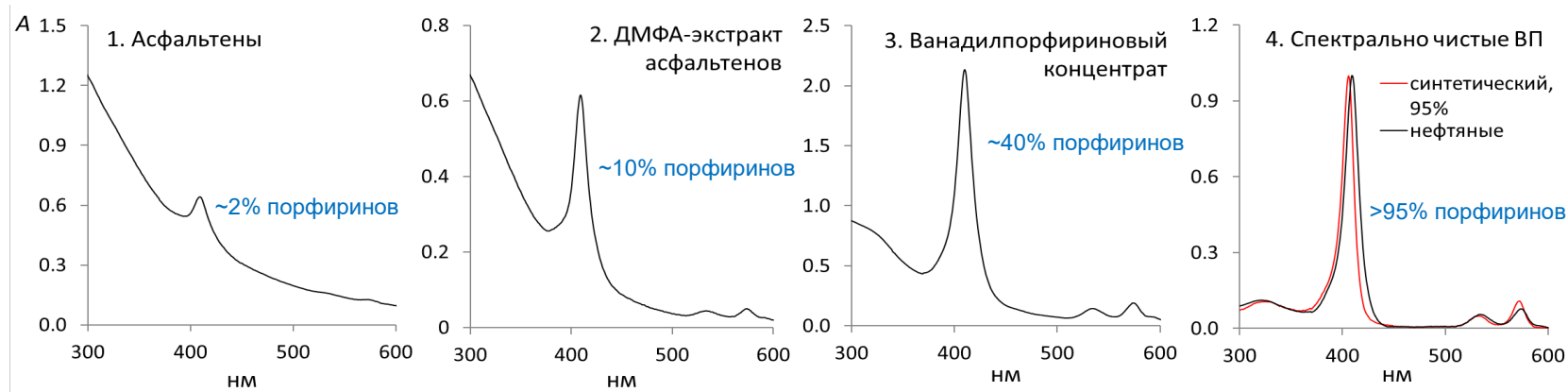


Преимущества нашего способа:

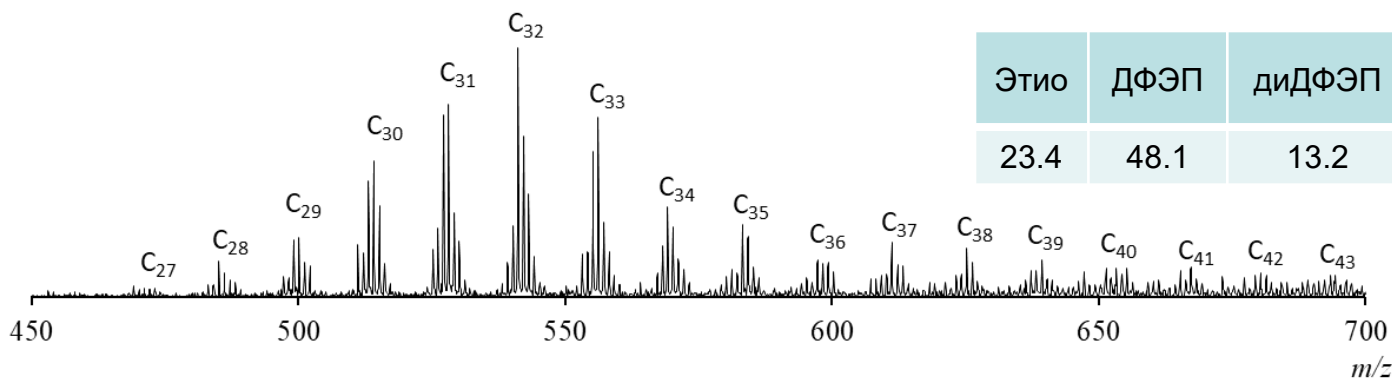
- изократический режим элюирования;
- меньше стадий хроматографического концентрирования благодаря применению сульфокатионита;
- выход чистых ванадилпорфиринов с «мертвым» объемом элюента.

[1] Mironov N.A., et al. *Energy Fuels* 2018, 32, 161–168
 [2] Mironov N.A., et al. *Energy Fuels* 2018, 32, 12435–12446
 [3] Yakubov M.R., et al. *Pet. Sci. Technol.* 2016, 34, 177–183
 [4] Mironov N.A., et al. *J. Porph. Phthal.* 2020, 24, 528–537

Динамика роста содержания нефтяных ванадилпорфиринов на разных этапах очистки по данным UV-vis спектроскопии:

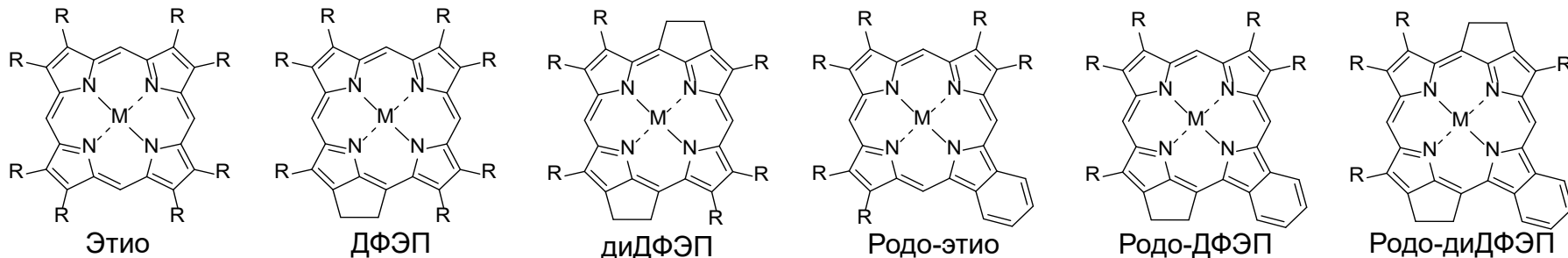


Состав очищенных нефтяных ванадилпорфиринов по данным MALDI-TOF MS:



Этио	ДФЭП	диДФЭП	Родо-этио	Родо-ДФЭП	Родо-диДФЭП
23.4	48.1	13.2	6.7	4.3	4.3

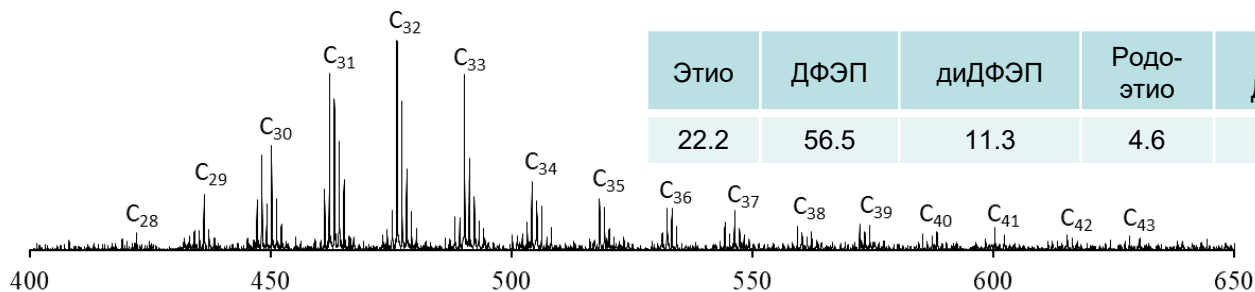
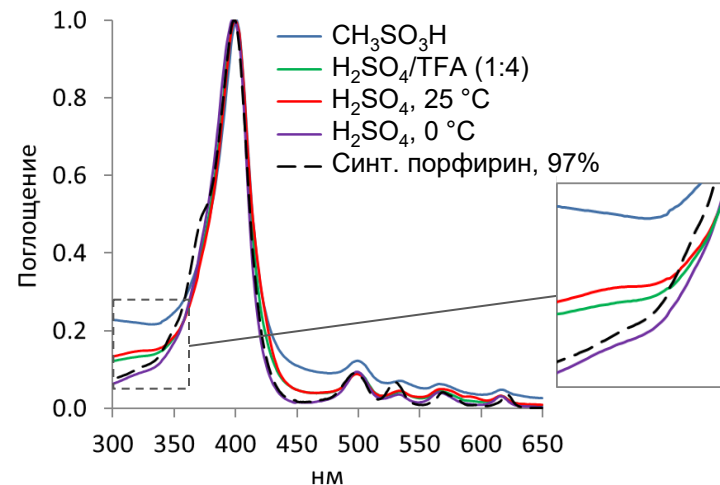
Структурные типы нефтяных ванадилпорфиринов (M = VO):



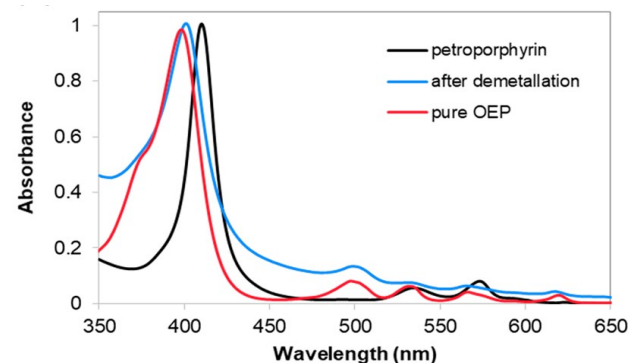
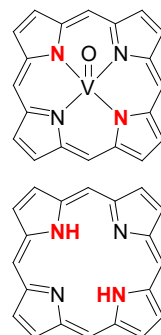
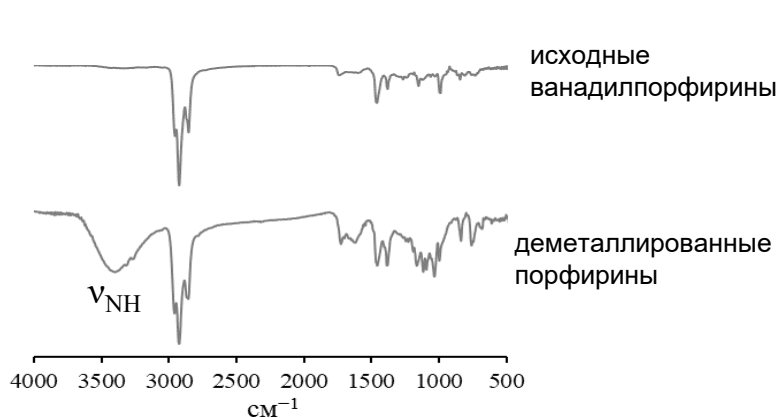
Кислотное деметаллирование нефтяных ванадилпорфиринов

Кислота	Р-ритель	T, °C	t, мин	Выход, %	Спектр. чистота продукта
CH ₃ SO ₃ H* конц.	-	130	240	n.d.	низкая
H ₂ SO ₄ конц.	-	25	5	деструкция	-
80% водн. H ₂ SO ₄	-	25	60	нет р-ии	-
H ₂ SO ₄ /TFA (1:4)*	-	100	30	n.d.	средняя
H ₂ SO ₄ конц.	CHCl ₃	25	3	n.d.	средняя
H₂SO₄ конц.	CHCl₃	0	3	49	высокая

* предложены в литературе

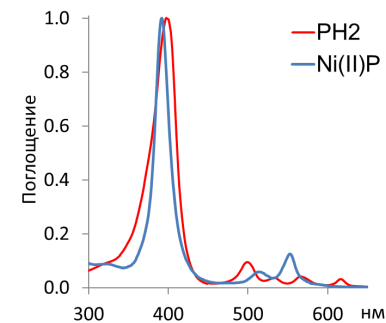
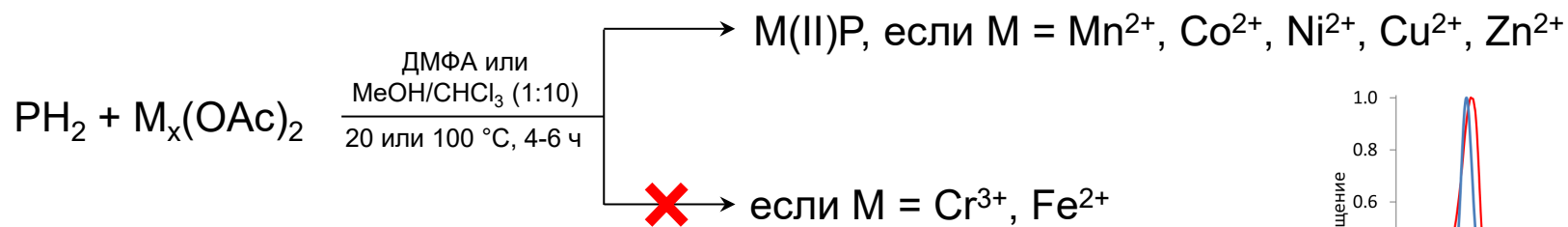


Результат деметаллирования, описанный в литературе:

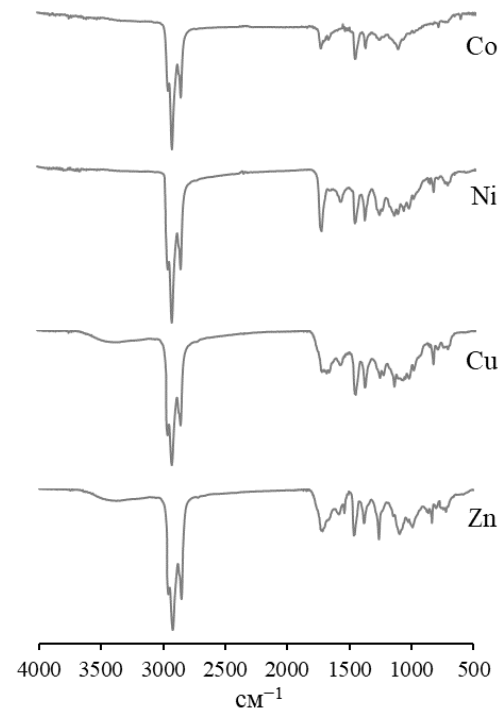
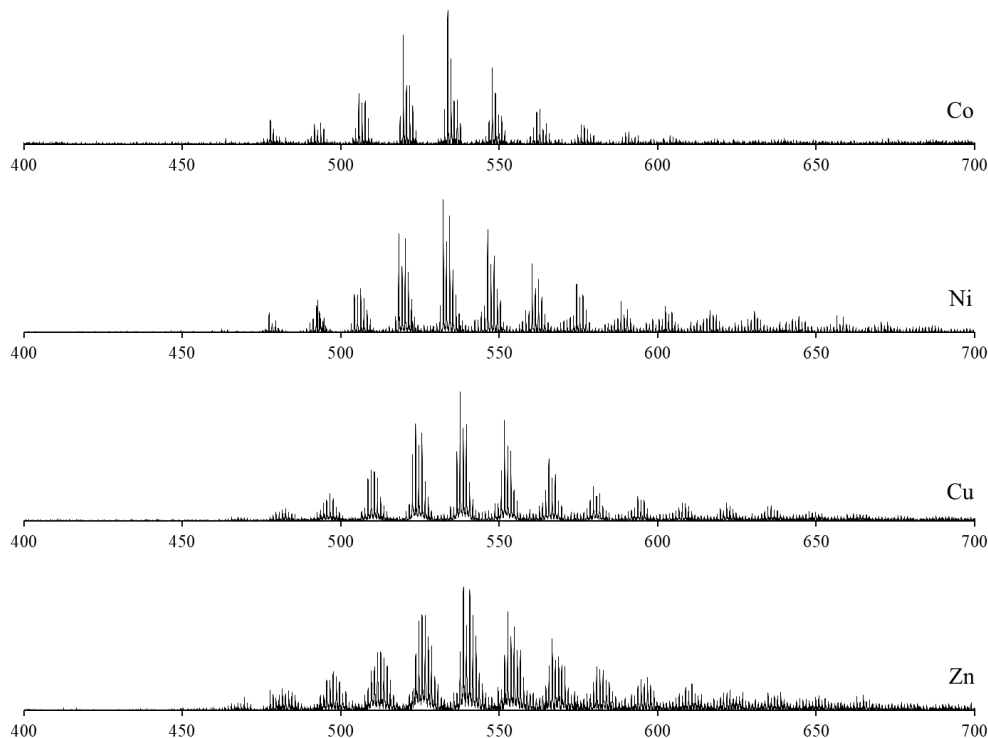


Деметаллирующий агент - H₂SO₄/TFA. У продукта (голубая линия) низкая спектральная чистота.

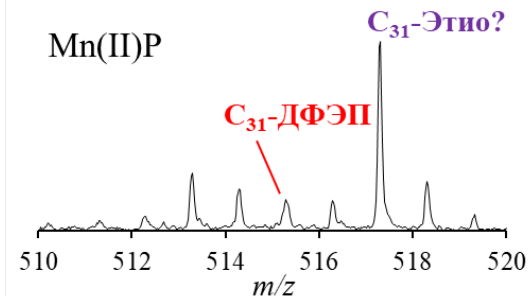
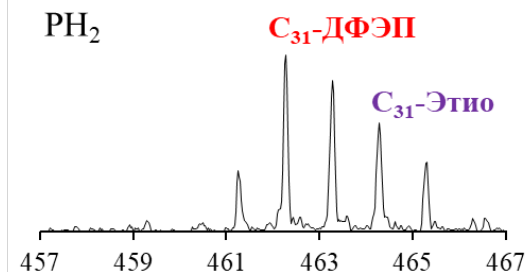
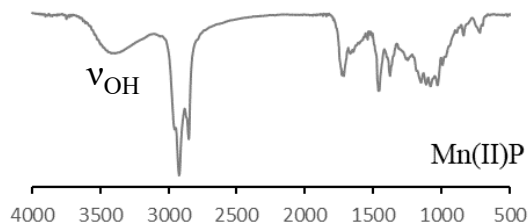
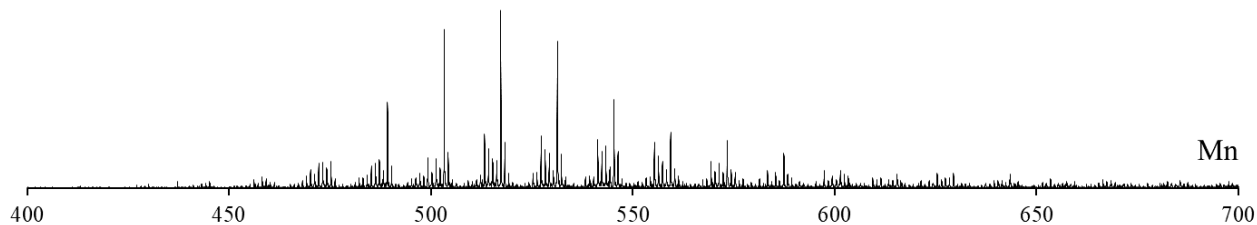
Синтез металлокомплексов нефтяных порфиринов



ИК- и масс-спектры MALDI металлокомплексов M(II)P:

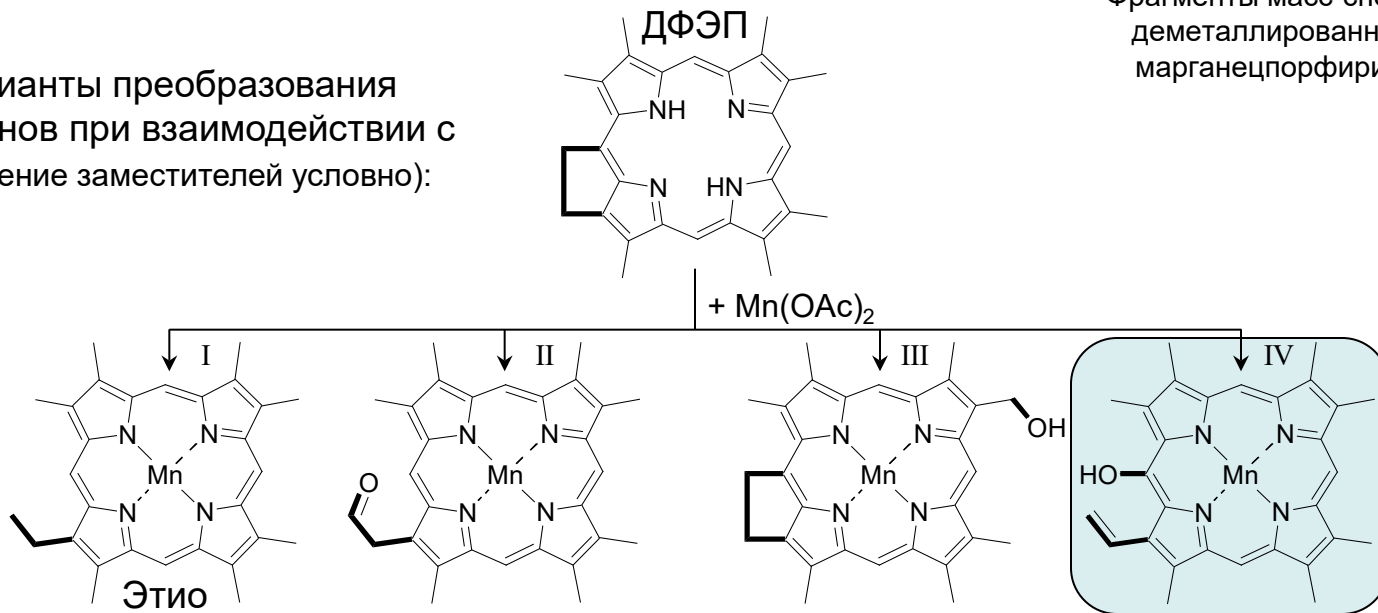


ИК- и масс-спектры MALDI нефтяных марганецпорфиринов:



Фрагменты масс-спектров деметаллированных и марганецпорфиринов

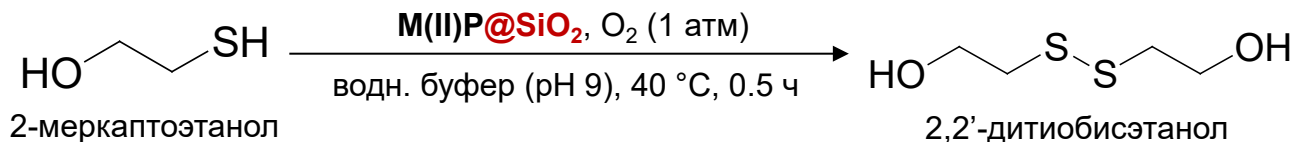
Возможные варианты преобразования ДФЭП-порфиринов при взаимодействии с Mn(OAc)₂ (положение заместителей условно):



Окислительная демеркаптанизация

Практическое значение:

- ингибирование коррозионной активности меркаптанов в моторном топливе
- облагораживание нефтепродуктов
- обработка сточных вод



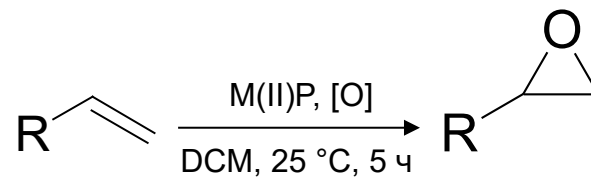
контрольные эксперименты

№	Катализатор	S^{RSSR}/S^{RSH}	№	Катализатор	S^{RSSR}/S^{RSH}
1	VO(II)P	0.14	7	SiO ₂	0
2	Mn(II)P	0.20	8	-	0
3	Co(II)P	1.20	9	Co(II)P (pH ~7)	0
4	Ni(II)P	0.51	10	Co(II)P (в CHCl ₃)	0
5	Cu(II)P	9.11	11	Co(OAc) ₂	-
6	Zn(II)P	0.26	12	Cu(OAc) ₂	-

S^{RSSR} – площадь хроматографического пика дисульфида;

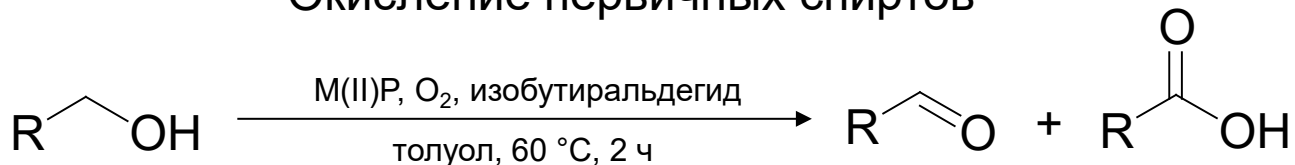
S^{RSH} – площадь хроматографического пика меркаптана

Эпоксицирование алкенов



№	Алкен	Окислитель	Соокислитель	Катализатор	Конверсия, %	Выход, %
1	гексен-1	Bu ₄ NiO ₄	-	Mn(II)P	0	0
2				Ni(II)P	0	0
3				Co(II)P	0	0
4	октен-1	O ₂	-	Mn(II)P	0	0
5				Ni(II)P	0	0
6				Co(II)P	0	0
7	цикло-гексен	O ₂	изобутиральдегид	Ni(II)P	0	0
8				Zn(II)P	0	0
9				Cu(II)P	0	0
10				Co(II)P	100	> 95
11	октен-1	O ₂	изобутиральдегид	Co(II)P	100	> 95

Окисление первичных спиртов



№	Спирт	Катализатор	Конверсия, %	Продукты	Выход, %
1	бензиловый спирт	Ni(II)P	0	-	-
2		Co(II)P	> 90	бензальдегид, бензойная к-та	> 90 0
3	n-бутанол	Ni(II)P	0	-	-
4		Co(II)P	83	бутаналь бутановая к-та	17 59

Результаты

1. Разработан экспрессный метод получения препаративных количеств спектрально чистых нефтяных ванадилпорфиринов, основанный на применении сульфокатионита.
2. Усовершенствован способ кислотного деметаллирования нефтяных ванадилпорфиринов, не требующий дополнительной хроматографической очистки продукта.
3. Впервые синтезированы комплексы нефтяных порфиринов с переходными металлами 4-го периода.
4. Впервые продемонстрирована возможность применения нефтяных металлопорфиринов в качестве катализаторов в ряде промышленно значимых реакций.