

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАФТАЛАНСКОЙ НЕФТИ

Мурадов Али Насрулла оглы

канд. хим. наук, доцент, Азербайджанский Технологический Университет, Азербайджан, г. Гянджа

Study of the chemical composition of Naftalan oil

Ali Nasrullah oglu Muradov

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Azerbaijan Technological University, Azerbaijan, Ganja

Аннотация. Нафталанская нефть, являясь уникальной по своему лечебному действию, отличается от подавляющего числа других нефтей своими физико-химическими свойствами. Исследован химический состав нафталанской нефти и выделенных из нее компонентов методами газо-жидкостной и адсорбционной хроматографии, фракционированием под вакуумом, термодиффузионным разделением, ИК- и УФ-спектроскопией. Жидкостное избирательное каталитическое дегидрирование, селективная изомеризация, масс-спектрометрия, Н- ядерно-магнитного резонанса. Данные структурно-группового состава исследованных фракций и ИК-спектроскопии свидетельствуют об их хорошем соответствии и надежности подобного непрямого метода определения по ИК-спектрам количества нафтеновых структур. Для нафталанской нефти характерны высокий удельный вес, отсутствие легких фракций и твердых парафиновых углеводородов, значительное содержание смол, большая склонность к образованию с водой весьма стойкой эмульсии. Именно сложностью углеводородного состава и специфичностью некоторых из указанных свойств этой нефти и определяются большие затруднения в изучении состава и выявлении биологического действия ее отдельных составных частей на живой организм.

Установлено резкое отличие нафтеновых углеводородов нафталанской нефти от нафтеновых углеводородов других нефтей нафтенового основания, связанное с их высокой цикличностью, преобладанием углерода в циклической части молекул, наличием коротких заместителей и даже отсутствием метиленовых групп, а также наличием высокоциклических голоядерных структур.

Abstract. Naftalan oil, being unique in its therapeutic effect, differs from the overwhelming number of other oils in its physicochemical properties. The chemical composition of Naftalan oil and components isolated from it was studied by gas-liquid and adsorption chromatography, vacuum fractionation, thermal diffusion separation, IR and UV spectroscopy. Naftalan oil is characterized by a high specific gravity, the absence of light fractions and solid paraffinic hydrocarbons, a significant content of resins, and a high tendency to form a very stable emulsion with water. It is the complexity of the hydrocarbon composition and the specificity of some of the indicated properties of this oil that determine the great difficulties in studying the composition and identifying the biological effect of its individual components on a living organism. A sharp difference between naphthenic hydrocarbons of naphthalan oil and naphthenic hydrocarbons of other naphthenic base oils was revealed, associated with their high cyclicity, the predominance of carbon in the cyclic part of the molecules, the presence of short substituents and even the absence of methylene groups, as

Keywords: Neftelen oil, nonfluorinated hydrocarbons, adsorbent, silica gel, biocompatibility, cosmetics

В разбине 1 приращен димензио инвариантно строително преобразование, а в разбине 2

	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Time (hr)	Conc.
--	--------------------------------	-----------	-------

Γ_{max}	Γ_{min}	Δ_{max}	Δ_{min}	M_{max}	C_{max}
-----------------------	-----------------------	-----------------------	-----------------------	------------------	------------------

легкие	9,0	1,5152	0,9373	330	2,8	0,9	1,9	5
средние	11,7	1,5549	0,9944	290	3,5	1,5	2,0	7
тяжелые	10,1	1,6125	1,0492	345	4,7	3,1	1,6	8
Смолы	14,2	-	-	-	-	-	-	

В таблице 3 приведены физико-химические свойства групп углеводородов, выделенных из нафталанской нефти, в таблице 4 – их элементный и структурно-групповой состав. Структурно-групповой состав нафтеновых углеводородов рассчитывали по методу, n-d-M [2], ароматических углеводородов по методу Хейзельвуда [3].

Таблица 3.

Элементный и структурно-групповой состав углеводородов нафталанской нефти

Группа углеводородов	Структурно-групповой состав							Элементный состав			C/H (средн эмпиричес формула
	число колец в молекуле			Содержание углерода, %				C	H	N	
	Ko	Ka	Kн	Cк	Ca	Cн	Cп				
Нафтеновые	2,5	-	2,5	59,0	-	59,0	41,0	86,29	13,71	-	6,30(C _{20,4} H ₃₂)
Ароматические:											
Легкие	2,8	0,9	1,9	55,7	23,4	32,1	44,0	87,90	12,10	-	6,63(C _{24,1} H ₃₆)
Средние	3,5	1,5	2,0	75,8	37,9	37,1	24,2	89,48	10,52	-	8,51(C _{23,6} H ₃₄)
тяжелые	4,7	3,1	1,6	80,0	55,6	24,4	20,0	90,31	9,69	0,95	9,32(C _{25,9} H ₃₈)

Таблица 4.

Количественная характеристика по ИК-спектрам структурных звеньев, входящих в нафтеновые углеводороды фракций вакуумной перегонки

Фракции	Количество групп, %
°C	

	CH ₃ - группы			-(CH ₂) - группы				
	изоли- рован- ные	геминальные	все- го	Длина звеньев цепи				1
				6	4-5	3	2	
240-300	18,5	7,2	25,7	1,8	2,3	2,6	3,2	1,8
300-350	18,4	4,9	23,3	6,1	2,1	4,8	4,7	1,7
350-420	17,5	4,7	22,2	7,9	5,2	4,8	3,2	1,3
420-500	17,3	3,3	20,6	9,2	7,9	6,7	3,8	1,0
>500	15,7	3,1	18,8	9,8	7,4	6,4	3,0	1,2

Для широкой фракции нафтеновых углеводородов, выделенной из нафталанской нефти, характерно наличие в молекуле в среднем 2,5 колец и преобладание содержания атомов углерода в кольцах (Ск) относительно содержания последнего в боковых цепях (Сп). Отношение Ск к Сп – составляет примерно 1,5. Ароматические углеводороды с общим числом колец, возрастающим от 2,6 до 4,7, представляют собой гибридные структуры, в которых цикличность возрастает за счет ароматических колец (от 0,9 до 3,1) при практически постоянном числе нафтеновых колец. О возрастании степени конденсированности ароматических углеводородов можно судить по значительному увеличению дефицита атомов водорода (от 8,4 до 18,5). Отношение ароматических колец к нафтеновым в молекулах ароматических углеводородов с возрастанием цикличности значительно увеличивается при переходе от легких фракций к тяжелым.

Выделенные нами адсорбционной хроматографией отдельные составные части нафталанской нефти (нафтеновые углеводороды, а их фракции, различающиеся по температуре кипения, легкие, средние и тяжелые ароматические углеводороды, смолы) изучались в АзНИИ курортологии и физических методов лечения. В Институте физиологии АННАНА Азербайджана, на кафедра физиологии Бакинского Государственного Университета и Гянджинском нафталанском оздоровительном центре.

Результаты многочисленных исследований показали, что нафтеновые углеводороды являются наиболее биологически активными компонентами и основным действующим началом нафталанской нефти при ее лечебном применении, оказывающим положительное влияние на ряд физиологических функций организма.

Широкую фракцию нафтеновых углеводородов изучали двумя способами – разделением ее на узкие фракции вакуумной перегонкой и методом термодиффузии (предварительно определяли наличие парафиновых углеводородов и проводили очистку от них).

Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что длинные парафиновые цепи, содержащие более шести метиленовых групп ((CH₂)_n – CH₃, n>6), можно обнаружить по полосе 725—723 см⁻¹, начиная с фракции интенсивной полосой 1302-1309 см⁻¹.

Во фракциях 240-300 и 300-350°С по полосе 732-736 см⁻¹ обнаруживаются n-бутильные звенья.

Пропускание

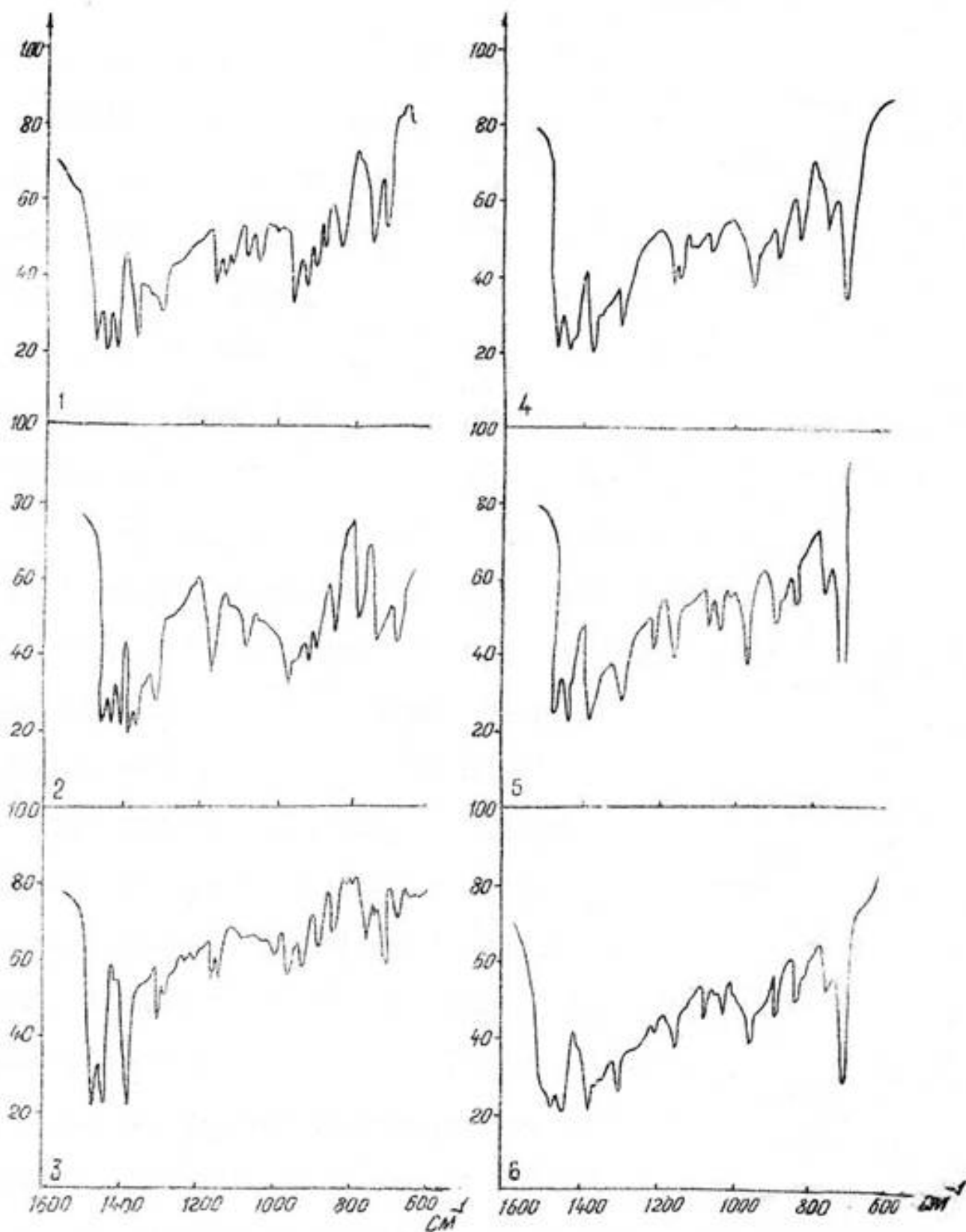


Рисунок 1. ИК-спектры поглощения фракций нафтяных углеводородов: 1 - 240-300°; 2 - 300-350°; 3 - 350-420°; 4 - 420-500°; 5 - 500-525°; 6 - > 525°

Изопропильные звенья представлены в первых трех фракциях полосой $1169-1167\text{ см}^{-1}$; вторая полоса ($916-919\text{ см}^{-1}$), характерная для этих звеньев, имеется только в первых двух фракциях. О присутствии третичного атома углерода свидетельствует наличие во фракциях 500-525 и $>525^{\circ}\text{C}$ полос 1340 и 1210 см^{-1} , характерных для метинового звена CH- , причем для фракции $>525^{\circ}\text{C}$ первая из полос представлена в виде очень слабого плеча на полосе 1374 см^{-1} , а вторая полоса малоинтенсивна. Полосы $961-972\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии конденсированных полиметиленовых колец. (см. рисунок 1).

На основании качественного анализа ИК-спектров поглощения фракций нафтеных углеводородов можно заключить, что в молекулах последних содержатся как конденсированные, так и изолированные кольца; парафиновые цепи представлены структурными звеньями, в которых содержание метиленовых групп изменяется от 1 до 6, причем с повышением температуры кипения фракций увеличивается содержание длинных цепей и уменьшается содержание коротких, в том числе разветвленных полос в области $1300-1400\text{ см}^{-1}$ [4]. Общее количество метильных групп, куда входят как изолированные, так и геминальные, с ростом температура выкипания фракций уменьшается, а метиленовых – растет, при этом увеличивается соотношение количества изолированных и геминальных групп (от 2,6 до 5,1).

На примере фракций $350-420$ и $420-500^{\circ}\text{C}$ методом ИК-спектроскопии установлены закономерности изменения структурно-группового состава и характера строения боковых цепей нафтеных углеводородов в термодиффузионных фракциях, выделенных из указанных фракций [4].

На основании результатов исследования нафтеных углеводородов методом каталитического дегидрирования осуществлена их дифференциация по типу колец и определено количественное соотношение шести- и пятичленных циклов.

Показано, что углеводороды, способные к дегидрированию, относятся к структурам смешанного строения, в которое доля пятичленных колец уменьшается с ростом цикличности молекул.

Исследованием недегидрирующейся части фракций $320-350$, $350-420^{\circ}$ и остатка методом селективной изомеризации с последующим дегидрированием установлены наличие углеводородов мостикового типа строения и закономерности изменения их количества с ростом цикличности [5-10].

На основании результатов исследований фракций нафтеных углеводородов химическими методами определено содержание групп углеводородов, различающихся по типам структур – шестичленных, способных к дегидрированию, пятичленных, способных к дегидрированию после селективной изомеризации, и углеводородов, неспособных к вышеуказанным превращениям [6].

В начальных фракциях содержатся моноциклические, а также би- и трициклические нафтеные углеводороды с конденсированными и сочлененными структурами. Из углеводородов с мостиковым типом сочленения вероятно наличие производных бицикло (3,2,1) октана и бицикло (2,2,2) октана (схема 1-2).

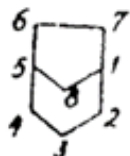


Схема 1. Бицикло (3,2,1) октан

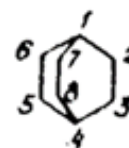


Схема 2. Бицикло (2,2,2) октан

В последующих фракциях наблюдается постепенное усложнение состава циклической части молекул нафтеновых углеводородов, а также изменение относительного количественного распределения структур. Появляются трициклические структуры типа пергидроантрацена и пергидрофенантрена, а также тетра- и пентациклические структуры.

Список литературы:

1. Кулиев А. М., Левишна А. М., Мурадов А. Н. // Материалы 1У научной конференции по проблеме нафталана. Изд. Минздрава Азерб. ССР, 1968. – С. 105.
2. Мурадов А. Н. Исследование углеводородного состава лечебной нафталанской нефти // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1968. – № 7. С. 3-6.
3. Кулиев А. М., Левшина А. М., Атальян А. А., Мурадов А. Н. Исследование нафталанской нефти // Сб. трудов ИХП АН Азерб. ССР. – Баку : Изд-во "Елм". – 1970. – С. 263.
4. Мурадов А. Н. Изучение химического состава ароматического углеводорода выделенного из нафталанской нефти // Сборник научных трудов Политехнического Института Груз. ССР. – Тбилиси, 1984. – С. 7-9.
5. Куляев А. М., Мурадов А. Н., Левшина А. М. Количественное определение углеродных атомов в нафтеновых кольцах и боковых цепях на фракции нафталанской нефти по инфрансным спектром поглощения // Азербайджанский химический журнал. – 1983. – №3. – С. 46-90.
6. Мурадов А. Н. Исследование химического состава узких термодиффузионных фракций нафтеновых углеводородов, полученных из нафталанской нефти // Азербайджанский химический журнал. – 2009. – №3. – С. 163-166.
7. Мурадов А. Н. Химический состав лечебной нафталанской нефти // Вестник МГУ, серия химическая. – 2006. – Т. 47. – №. – С. 226-230.
8. Мурадов А. Н. Исследование физико-химических свойств вакуумной фракции и выкипающих при температуре 420-450оС нафтеновых углеводородов, полученных из нафталанской нефти // Вестник Науки и Творчества. – 2018 – 6 (30). – С. 44-49.
9. Утелбаева А. Б. Гидрирование смеси бензола с другими ароматическими углеводородами на рутениевых катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – №2. – С. 11-13.
10. Ахметов Т. В., Абдульминев К. Г., Марышев В. Б. Гидроизомеризация бензиновых бензол содержащих фракций на различных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия.

