

УДК 665.61:543(571.642)

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕЧЕБНОЙ НАФТАЛАНСКОЙ НЕФТИ

А.Н. Мурадов*, А.В. Анисимов

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Исследован химический состав нафталанской нефти (Республика Азербайджан) и выделенных из нее компонентов методами газо-жидкостной и адсорбционной хроматографии, фракционированием под вакуумом, термодиффузионным разделением, ИК- и УФ-спектроскопией. 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.

Нафталанскую нефть — одну из немногих, обладающих эффективным лечебным действием [1], давно используют в медицинских целях, однако до сих пор не ясно, какие из ее компонентов обладают наибольшей биологической активностью.

В настоящей работе проведено исследование химического состава нафталанской нефти и выделенных из нее компонентов. Необходимость такого исследования обусловлена расширением курорта Нафталан, где так же, как и в Азербайджанском научно-исследовательском институте (АзНИИ) курортологии и физических методов лечения им. С.М. Кирова, нафталанская нефть широко используется в лечебных целях.

Для исследования состава нафталанской нефти использовали газо-жидкостную хроматографию, адсорбционную хроматографию на силикагеле и оксиде алюминия, фракционирование под вакуумом, термодиффузионное разделение, жидкостное избирательное каталитическое дегидрирование, селективную изомеризацию, ИК- и УФ-спектроскопию, а также масс-спектрометрию. Физико-химические свойства нафталанской нефти приведены в табл. 1.

Хроматографическое разделение нафталанской нефти после ее деэмульсации осуществляли ускоренным адсорбционным методом, применяемым при исследовании углеводородного состава смазочных масел [2]. Результаты разделения приведены в табл. 2.

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

Таблица 1

Физико-химические свойства нафталанской нефти

Плотность S_4^{20}	0,9395
Вязкость при 50 ⁰ С, градусы условные	51,48
Температура вспышки, С ⁰	125,0
Температура застывания, С ⁰	20
Кислотность, мг кон/г	1,29
Коксуемость, %	3,27
Зольность, %	0,110
Содержание смол, % :	
сернокислотных	24,0
силикагелевых	11,4
Содержание серы, %	0,31
Содержание азота, %	0,24
Асфальтены, %	0,49

*Азербайджанский технологический университет, г. Гянджа, Азербайджан.

Т а б л и ц а 2

Выход углеводов

Группа углеводов	Выход, % на нефть
Нафтовые	55,0
Ароматические:	
легкие	9,0
средние	11,7
тяжелые	10,1
Смоли	14,2

дно 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 нафтовых 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 нафтовым в молекулах ароматических углеводородов с возрастанием цикличности значительно увеличивается при переходе от легких фракций к тяжелым.

Смоли, выделенные из нафталанской нефти хроматографическим разделением, характеризуются высокими значениями молекулярной массы и плотности; они содержат в своем составе серу, азот и кислород. Как видно из приведенных данных, характеристики отдельных групп углеводородов нафталанской нефти дают лишь общие, усредненные сведения о ее составе и не отражают всей сложности и многообразия содержащихся в этой нефти углеводородов. Поэтому при исследовании нафтовых и ароматических углеводородов использовали узкие фракции, выделяемые вакуумной перегонкой и термодиффузионным разделением.

Из всех компонентов нафталанской нефти наибольшей биологической активностью обладают нафтовые углеводороды. Они положительно влияют на ряд физиологических функций организма и не обладают токсичными свойствами [1].

Широкую фракцию нафтовых углеводородов изучали двумя способами – разделением ее на узкие фракции вакуумной перегонкой и методом термодиффузии [5] (предварительно определяли наличие парафиновых углеводородов и проводили очистку от

них). С этой целью широкую фракцию нафтовых углеводородов, проверенную на отсутствие ароматических углеводородов (по реакции Настюкова и отсутствию в ИК-спектре характерных полос 650–900 см⁻¹) [6], подвергали низкотемпературной депарафинизации (селективные растворители и обработка карбамидом).

Депарафинизацию в селективных растворителях проводили при –60°С в смеси ацетон:бензол:толуол (35:35:30) с предварительной термической обработкой раствора нафтовых углеводородов при 60°С. Исследования методом ИК-спектроскопии показали, что длинные парафиновые цепи, содержащие более шести метиленовых групп ((СН₂)_n–СН₃, n>6), можно обнаружить по полосе 725–723 см⁻¹, начиная с фракции 350–420°С, интенсивность полосы растет с ростом температуры выкипания фракции. Парафиновые цепочки, содержащие не менее четырех метиленовых групп ((СН₂)_n–СН₃, n>4), представлены во всех фракциях интенсивной полосой 1302–1309 см⁻¹. Во фракциях 240–300 и 300–350°С по полосе 732–736 см⁻¹ обнаруживаются n-бутильные звенья.

Изопропильные звенья представлены в первых трех фракциях полосой 1169–1167 см⁻¹; вторая полоса (916–919 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°С полос 1340 и 1210 см⁻¹, характерных для метиленового звена СН–, причем для фракции >525°С первая из полос представлена в виде очень слабого плеча на полосе 1374 см⁻¹, а вторая полоса малоинтенсивна. Полосы 961–972 см⁻¹ свидетельствуют о наличии конденсированных полиметиленовых колец.

На основании качественного анализа ИК-спектров поглощения фракций нафтовых 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.

Взятые для термодиффузионного разделения фракции и остаток исследовали методом ИК-спектроскопии для получения количественной характеристики основных структурных звеньев, входящих в нафтовые углеводороды, и для сопоставления с результатами структурно-группового анализа по методу n-d-m. Содержание метиленовых групп в боковых цепях определяли по интенсивности полос в области 700–800 см⁻¹ [7], содержание метильных групп (изолированных и геминальных) – по интенсивности

Таблица 3

Физико-химические свойства групп углеводородов, выделенных из нафтаганской нефти

Углеводороды	n^{20}	S_4	S/2	Мол. вес	Вязкость кинематическая, $S_{ст}$ при T , °C			Индекс вязкости	Соотношение значений вязкости при 50 и 100 °C	Температура застывания, °C
					50	100	100			
Нафтоновые	1,4830	0,8872	1,0392	285	14,40	4,15	110	3,42	-61	
Ароматические:										
	легкие	1,5152	0,9373	1,0466	330	47,74	7,29	6,0	-56	
	средние	1,5549	0,9944	1,0577	290	52,46	7,78	7,2	-21	
тяжелые	1,6125	1,0492	1,0879	345	-	-	-	-	-	

Таблица 4

Элементный и структурно-групповой состав углеводородов нафтаганской нефти

Группа углеводородов	Структурно-групповой состав						Элементный состав			С/Н (средняя эмпирическая формула)	Общая формула
	число колец в молекуле			содержание углерода, %			С	Н	N		
	K_0	K_a	K_n	C_k	C_a	C_n					
Нафтоновые	2,5	-	2,5	59,0	-	59,0	86,29	13,71	-	6,30 ($C_{20,4}H_{38,7}$)	$C_{n}H_{2n-2,1}$
Ароматические:											
	легкие	2,8	0,9	1,9	55,7	23,4	87,90	12,10	-	6,63 ($C_{24,1}H_{30,5}$)	$C_{n}H_{2n-8,3}$
	средние	3,5	1,5	2,0	75,8	37,9	89,48	10,52	-	8,51 ($C_{23,6}H_{30,5}$)	$C_{n}H_{2n-12,7}$
тяжелые	4,7	3,1	1,6	80,0	55,6	24,4	90,31	9,69	0,95	9,32 ($C_{25,9}H_{33,3}$)	$C_{n}H_{2n-18,5}$

Таблица 5

Данные структурно-группового состава и ИК-спектроскопии

$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Среднее число атомов углерода в цепях		Содержание углерода в нафтеновых кольцах, %	
	по методу <i>n-d-m</i>	по ИК-спектрам	по методу <i>n-d-m</i>	по ИК-спектрам
240–300	5,1	4,9	64,0	62,6
300–350	7,8	7,6	58,0	57,3
350–420	9,9	9,4	55,0	55,4
420–500	14,2	14,1	53,0	51,8
Выше 525	19,3	19,6	55,0	52,7

полос в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ [6,7]. Общее количество метильных групп, куда входят как изолированные, так и геминальные, с ростом температуры выкипания фракций уменьшается, а метиленовых — растет, при этом увеличивается соотношение количества изолированных и геминальных групп (от 2,6 до 5,1).

С ростом температуры выкипания фракций количество длинных цепей с шестью и более метиленовыми группами (от общего количества CH_2 -групп во фракции) увеличивается от 15,4 до 35,1%, а с четырьмя-пятью метиленовыми группами — от 19,6 до 35,1%. Доля звеньев с двумя и тремя метиленовыми

группами соответственно уменьшается с 49,6 до 33,0%, а звеньев, содержащих одну метиленовую группу — с 15,4 до 4,2%.

Таким образом, для фракции 240–300°C характерно преобладание боковых цепей, содержащих две-три метиленовые группы, а для фракций, выкипающих выше 350°C, — цепей, содержащих четыре метиленовые группы и более. Данные структурно-группового состава исследованных фракций и ИК-спектроскопии свидетельствуют о хорошем соответствии этих методов (табл. 5), а также о надежности непрямого метода определения количества нафтеновых структур по ИК-спектрам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашумов Г.Г. Азербайджанские нефти. Баку, 1961.
2. Сергиенко С.Р., Полякова А.А., Айдогдыев А.А., Талалаев Е.И., Ниязов Б.Г. // Нефтехимия. 1980. **20**. С. 643.
3. Руководство по анализу нефтей. Л., 1966.
4. Hazelwood R.N. // *Analyt. Chem.* 1954. **26**. Р. 1073.
5. Дидидзе А.В., Пустильникова С.А., Арефьев О.А., Петров Ал.А. // Нефтехимия. 1979. **19**. С. 336.
6. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. М., 1985. С. 40.
7. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М., 1967. С. 153.

Поступила в редакцию 12.06.04

CHEMICAL COMPOSITION OF NAFTALAN OIL

A.N. Muradov, A.V. Anisimov

(Division of Petroleum and Organic Catalysis)

The chemical composition of Naftalan oil (Azerbaijan) and their components were investigated by GLC, LC, vacuum distillation, IR and UV methods. Obtained data are the evidence of reliability of IR spectroscopy for undirect determination of naftenes in oil fractions