DOI: 10.6060/tcct.20176010.5590

УДК665.6/7:615.32

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ГРУППОВОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАФТАЛАНСКОЙ НЕФТИ АЗЕРБАЙДЖАНА

В.А. Адигезалова, Л.П. Полякова

Вафа Алмановна Адигезалова *

Кафедра «Медико-биологические науки», Азербайджанская государственная академия физической культуры и спорта, просп. Фатали Хана Хойского, 98, Баку, Азербайджан, AZ1072 E-mail: vkar22@yandex.ru *

Людмила Павловна Полякова

Кафедра экологии, Обнинский институт атомной энергетики – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», Студгородок, 1, Обнинск, Российская Федерация, 249040

Нафталанская нефть используется как средство для лечения различных заболеваний. Уникальность ее целебного эффекта обусловлена особенностями химической природы, отличающими эту нефть от нефти промышленного назначения. Актуальность исследования физико-химических свойств и химического состава нафталанской нефти из различных эксплуатационных горизонтов определяется необходимостью разработки научных основ экологического мониторинга лечебной нефти, а также решения практических задач по ее стандартизации. Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств и химического состава нефти из различных горизонтов верхнего отдела Нафталанского месторождения для выявления особенностей эффектов ее биологического действия, в частности, были поставлены следующие задачи: определение физико-химических свойств, компонентного и группового углеводородного состава нефти действующих скважин трех эксплуатационных горизонтов (1-го, мергельного, 2-го песчаного) верхнего отдела майкопской свиты Нафталанского месторождения; сравнительное исследование структурно-группового состава насыщенных углеводородов, выделенных из различных по свойствам образцов нафталанской нефти, с целью установления их «действующего начала». В результате исследований показано, что влияние вертикальной дифференциации существенно сказывается на фракционном и компонентном составе нафталанской нефти. Особенности площадного размещения залежи связаны с изменениями свойств и состава нефти, определяющимися степенью гравитационного воздействия структуры складки и наличием пластового водонефтяного контакта. Сопоставлением результатов систематического анализа нефти из действующих скважин Верхнего отдела месторождения, проводившегося в течение 10 лет, показаны стабильность нефти 1-го и мергельного горизонтов и изменение свойств нефти 2-го песчаного горизонта, подверженного влиянию подстилающих горизонтов промышленной нефти. Установлено, что различие физико-химических нефтей, обусловленное влиянием геологических параметров залежи, связано с особенностями структурно-группового состава насыщенных компонентов.

Ключевые слова: нафталанская нефть, насыщенные углеводороды, структурно-групповой состав, фракции

FEATURES OF STRUCTURAL-GROUP COMPOSITION OF SATURATED HYDROCARBONS OF NAFTALAN OIL OF AZERBAIJAN

V.A. Adigozalova, L.P. Polyakova

Vafa A. Adigozalova*

Department of Biomedical Sciences, Azerbaijan State Academy of Physical Culture and Sport, Fatali Khan Khoyski ave., 98, Baku, AZ1072, Azerbaijan

E-mail: vkar22@yandex.ru*

Lyudmila P. Polyakova

Department of Ecology, Obninsk Institute of Nuclear Energy - the branch of the National Research Nuclear University "MEPhI", Campus, 1, Obninsk, 249040, Russia

Naftalan oil is known to be used in a treatment of various deseases. The unique medicinal effect is caused by the special chemical nature, due to this oil is differ from the industrial one. The actual problem of today is to study physical and chemical properties and chemical composition of Naftalan oil from various expluatation levels for the development of scientific bases of ecological monitoring of medicinal oil, and for the solution of the practical tasks on its standardization. The paper discusses the study on physical and chemical properties and chemical composition of the oils from the various levels of the top part of Naftalan field and the peculiarities of its biological effect. The tasks are as: a determination of physical and chemical properties, component and group hydrocarbon composition of oil in working wells of three exploitation levels (the first, marly, the second - sandy) of the top department of the Maikop suite of Naftalan oil field; a comparative study on structure-group composition of saturated hydrocarbons isolated from different on the properties samples of Naftalan oil to find their "working start". As a result of the studies the influence of vertical differentiation was shown to effect sufficiently on fraction and component composition of Naftalan oil. The peculiarities of area distribution of a deposit are associated with changes in properties and composition of a fold structure and presence of the bed water-oil contact. A stability of oil of the first and marl levels and changes in properties of oil of the second sandy level effected by the stretching levels of the commercial oil are shown by the comparison of the results of the systematical analysis of the oil from the working wells of the top department of the oil field carrying out for 10 years. A difference in physical and chemical properties of oils was found to be caused by the peculiarities of structure-group composition of saturated components.

Key words: Naftalan oil, saturated hydrocarbons, structural-group composition, fractions

Для цитирования:

Адигезалова В.А., Полякова Л.П. Особенности структурно-группового состава насыщенных углеводородов нафталанской нефти Азербайджана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 10. С. 22–29

For citation:

Adigozalova V.A., Polyakova L.P. Features of structural-group composition of saturated hydrocarbons of Naftalan oil of Azerbaijan. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 22–29

Нефть, добываемая в Азербайджане, около города Нафталан, в течение нескольких столетий использовалась населением в качестве лечебного средства, а начиная с 1898 г. она признана официальной медициной и стала эффективным природным источником биологически активных веществ, используемых как в бальнеологии, так и в фармацевтической химии [1]. Лечебная нефть, сформи-

ровавшаяся в толще глинистых пород, распределилась в процессе незначительной вертикальной и боковой миграции в пределах следующих горизонтов: 1-го (миоцен), мергельного (олигоцен-нижний миоцен) и 2-го песчаного (олигоцен) горизонтов. Часть этой залежи в слоях акчагыльского яруса (плиоцен) явилась производной от основной майкопской в результате более существенных миграционных процессов.

При изучении отдельных групп углеводородов тяжелой нафталанской нефти (скв. № 2), особое внимание уделялось изучению состава и структуры нафтеновых углеводородов. Было показано, что в высоко-циклической нафтеновой части содержание углеродных атомов в нафтеновых кольцах превосходит содержание в их боковых парфиновых цепях. По результатам исследования высказывалось предположение о содержании в отдельных фракциях лечебной нефти углеводородов с циклопентанопергидрофенантреновой структурой, которые могут служить активным началом этой нефти [2].

Высокая биологическая активность нафтеновых углеводородов нафталанской нефти была подтверждена в эксперименте на животных, показавшем, что нафтеновые углеводороды тяжелой нафталанской и отдельных сортов промышленной нефти отличаются по физиологическому действию [3].

Работами Ю.Г. Мамедалиева было положено начало целому направлению в исследовании лечебной нефти — выделению из нее отдельных групп углеводородов и последующему испытанию их физиологической активности в опытах на животных. Результаты этих исследований приведены в ряде публикаций его последователей А.М. Кулиева и А.М. Левшиной с сотрудниками [4, 5].

Однако анализ уже первых результатов определения физико-химических свойств нафталанской нефти из скважин, пробуренных в верхней части месторождения, свидетельствовал о существовании определенного разброса значений таких показателей ее качества, как плотность, вязкость, температура вспышки и начала кипения, а также выкипаемость легкой части.

Полученные данные были подтверждены исследованиями образцов нафталанской нефти из отдельных действующих скважин специализированного Нафталанского промысла, поставлявшего продукцию в лечебные учреждения [6, 7]. По данным авторов в лечебной нефти, по сравнению с промышленной, содержится в 4 раза больше акцизных смол и в 1,5-2 раза меньше дистиллятных фракций. Температура вспышки лечебной нефти на 50-70 °С выше, чем промышленной.

Всесторонний химический анализ нафталанской нефти и ее отдельных фракций необходим был для правильного понимания природы терапевтического действия этой нефти. Следует отметить, что не только нефть, добываемая из различных пластов и горизонтов Нафталанского месторождения, отличалась своими физико-химическими свойствами, но и нефть, взятая из одной скважины в различное время, была различной, чем и объясня-

лась разноречивость полученных данных о плотности, выкипаемости, вязкости, температуре вспышки и других свойствах нафталанской нефти.

В соответствии с программой исследования нефти отдельных горизонтов и участков месторождения [8] нами проанализированы образцы нафталанской нефти из 30 работающих и находящихся в консервации скважин (исключены скважины смешанных горизонтов). Эти скважины составляют примерно 70% от всего действующего фонда промысла, эксплуатирующего 1-й, мергельный и 2-й песчаный горизонты месторождения.

При исследовании свойств и состава нафталанской нефти основное внимание было уделено определению наиболее характерных для лечебной нефти показателей, выявленных по итогам литературного обзора [9].

Отбор проб нефти и подготовку ее для анализа, а также определение физико-химических свойств и фракционного состава проводили по унифицированным методикам, разработанным для нефти [8, 10]. В целях исключения влияния сезонных факторов на качественные показатели различных видов нафталанской нефти, для сравнительной оценки ее состава использовали данные, полученные при исследовании образцов, отобранных только в осенний период года.

Углеводородный состав нафталанской нефти исследовали в двух аспектах: в первом — для установления закономерности распределения отдельных групп углеводородов в нефти в зависимости от глубины ее залегания и во втором — для выявления особенностей структурно-групповой характеристики наиболее отличающихся по свойствам образцов каждого эксплуатационного горизонта [11].

В первом случае по результатам хроматографического анализа оценивали суммарное содержание насыщенных, моно-, би-, и полициклических ароматических углеводородов и асфальтосмолистых компонентов в нефти из отдельных эксплуатационных горизонтов. Во втором случае сопоставляли результаты хроматографического разделения образцов нефти: характерной ($p_4^{20} = 0.930-0.950$ г/см³) как наиболее распространенной на месторождении, тяжелой ($p_4^{20} > 0.950$ г/см³) и облегченной ($p_4^{20} < 0.930$ г/см³).

Определение углеводородного состава нефти и отдельных ее температурных фракций проводили методом жидкостной хроматографии на силикагеле в условиях градиентного элюирования с рефрактометрическим детектированием. Исследовали образцы нефти из 1-го (скв. № 54 и 73), мергельного (скв. № 20 и 51) и 2-го песчаного (скв. № 33 и 92) горизонтов. Хроматографическому разделению

подвергали как сами образцы нефти, так и выделенные из них перегонкой фракции, выкипающие до 350 °C. Содержание такой фракции в тяжелой нафталанской нефти (24%) в 2 раза меньше, чем в облегченной (49%).

Результаты анализа показали, что нефть всех трех горизонтов Нафталанского месторождения является высокосмолистой нефтью парафинонафтенового основания. При этом трансформация группового углеводородного состава как результат вертикальной дифференциации нефти имеет четко выраженную тенденцию: снижение с глубиной ее залегания доли содержащихся в ней ароматических и асфальто-смолистых веществ за счет увеличения насыщенной части (до 14,4%).

Согласно данным хроматографического фракционирования, тяжелая и облегченная нефть отличаются от характерной как по качественному, так и по количественному составу. Сдвиг максимальных концентраций насыщенных углеводородов в сторону верхней границы указанного интервала значений $n_{\rm D}^{20}$ на кривой (а) и нижней границы на кривой (в) вызван, по-видимому, различием в содержании высокомолекулярных полициклических структур, а также присутствием в облегченной нефти алкановых углеводородов.

В тяжелой нефти отмечается максимальное содержание высокомолекулярных полициклических нафтеновых структур, а в легкой – появление в заметных количествах нехарактерных для лечебной нефти парафиновых структур.

Следует обратить внимание также на высокую концентрацию в тяжелой нафталанской нефти соединений гибридного нафтено-ароматического характера. Содержание хроматографических фракций, в которых могут быть сосредоточены эти углеводороды, в исследованных видах нефти составляет: 8,0%, 5,2%, 1,2%.

Результаты хроматографического разделения свидетельствуют о неравнозначной сорбционной активности однотипных групп углеводородов сравниваемых видов нефти (различное число фрагментов на кривых в пределах одних и тех же границ значений n_D^{20}). Это косвенно подтверждает присутствие в них резко отличающихся по строению веществ. Число фракций, выделяющихся в области моноциклической ароматики, равно соответственно: а -5, б -8, в -11. Различная сорбционная активность ароматических углеводородов в условиях одной и той же хроматографической системы может быть обусловлена, в частности, структурными особенностями ароматических углеводородов.

Выбор насыщенных углеводородов различных видов нафталанской нефти для сопоставитель-

ного структурно-группового анализа обусловлен интересом, вызванным прежде всего их высокой биологической активностью, а также наличием в публикациях некоторых данных об их химической природе.

В качестве основных критериев оценки химического сродства насыщенных компонентов трех видов нафталанской нефти были использованы результаты анализа структурно-группового состава их узких температурных фракций. Совокупность этих углеводородов была выделена адсорбционной хроматографией на силикагеле из следующих видов нефти: характерной, тяжелой и облегченной.

В табл. 1. приведены физико-химические свойства широкой фракции насыщенных углеводородов. Как следует из данных таблицы, основные изменения качественных параметров фракции облегченной нефти связаны с наличием в ней завышенных концентраций низкокипящих углеводородов, а также присутствием веществ с температурой кипения в пределах 180-238 °C, не содержащихся в тяжелой нефти. После предварительной карбамидной депарафинизации состав насыщенных компонентов всех трех видов нефти был представлен изопарафиновыми и нафтеновыми структурами. Депарафинизацию проводили с целью исключения возможных ошибок, возникающих при интерпретации данных спектроскопии для нафтеновых и нормальных парафиновых структур [12].

Таблица 1 Физико-химические свойства насыщенных углеводородов нафталанской нефти

Table 1. Physicochemical properties of saturated hydrocarbons of nanhthalan oil

| carbons of naphthalan on | | | | | | | | |
|--------------------------|---|-----------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|-------|--|--|
| | и С | | | ая | Фракционный состав | | | |
| ** | , пр м ² // | | г/см ³ | ярн а | | Выки- | | |
| Наименова- | CTH | n_{D}^{20} | , 1/(| екуляј масса | Начало | | | |
| ние нефти | Вязкость при $20 ^{\circ}$ С, мм 2 /с | | p_4^{20} , | Молекулярная масса | кипе- | до | | |
| | | | | | ния, °С | 350 | | |
| | | | | | | °C, % | | |
| Тяжелая | 84,93 | 1,4870 | 0,8990 | 296 | 238 | 29,7 | | |
| Характерная | 54,60 | 1,4828 | 0,8846 | 290 | 210 | 30,9 | | |
| Облегченная | 32,76 | 1,4776 | 0,8751 | 285 | 180 | 37,3 | | |

Структурно-групповой состав 50-градусных температурных фракций насыщенных углеводородов нафталанской нефти мы исследовали с помощью инструментальных методов. Информация о циклической части гипотетической усредненной молекулы углеводородов сравниваемых видов нефти была получена масс-спектральным анализом, а сведения об ее алифатической части — ИК-спектроскопическими исследованиями этих фракций.

Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре МХ 1321 в следующих условиях: прямой

ввод в ионный источник, ускоряющее напряжение $-2~\mathrm{kBt}$, ток эмиссии $-1~\mathrm{mkA}$, ионизирующее напряжение $-70~\mathrm{3B}$.

Структурно-групповой состав определяли по следующей методике. По масс-спектрам каждого образца оценивали интенсивность в аналитических пиках, соответствующих массовым числам углеводородов различного типа структур. Рассчитывали суммы интенсивностей аналитических пиков Σ 71 (парафиновые), Σ 69 (моноциклические нафтеновые), Σ 109 (бициклические нафтеновые), Σ 149 (трициклические нафтеновые), Σ 229 (пентациклические нафтеновые).

Полученные суммарные характеристики интенсивностей умножали на соответствующие коэффициенты обращенных матриц (приведенных в указанной выше методике). Таким образом, вычисляли характеристические суммы (X_1) для каждой группы углеводородов. Нормированием полученных результатов определяли групповой углеводородный состав в массовых процентах. Содержание отдельных групп углеводородов (C_1) рассчитывали по формуле (1).

$$C_i = (F_i X_i / \sum F_i \cdot X_i) 100 \tag{1}$$

где F_i – нормировочный (градуировочный) множитель, определяемый по стандартным образцам.

ИК спектры снимали на ИК-спектрометре UR-20 (Германия). Снимали спектры поглощения температурных фракций насыщенных углеводородов в кюветах определенной толщины (L) из NaCl в области длин волн: $720\text{-}780~\text{cm}^{-1}$ (L = 0,270 мм), $1156\text{-}1171~\text{cm}^{-1}$ (L = 0,180 и 0,270 мм), $1300\text{-}1400~\text{cm}^{-1}$ (L = 1,01 мм, раствор фракции в CCl₄ с концентрацией = 20~г/л), $2900\text{-}3000~\text{cm}^{-1}$ (L = 0,106 мм, раствор фракции в CCl₄ с концентрацией = 20~г/л). В качестве раствора сравнения использовали циклогексан.

В каждой аналитической точке спектра измеряли величину оптической плотности (D_i) – в диапазоне длин 720-1171 см⁻¹ от базовой линии, для остальных длин волн – от линии 100%-ного пропускания. Рассчитывали удельные коэффициенты погашения (K_i) по формуле (2).

$$K_i = D_i \rho X$$
 или $K_i = D_i / c X$, (2)

где ρ — плотность фракции; c — концентрация раствора фракции; X — толщина кюветы.

По соответствующим формулам определяли процентное содержание структурных фрагментов. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Таблица 2 Количественная характеристика структурных фрагментов изопарафино-нафтеновых углеводородов нафталанской нефти по ИК спектрам

Table 2. Quantitative characteristic of structural fragments of isoparaffin-naphthenic hydrocarbons of naphthalan oil according to IR spectra

| on according to 1K spectra | | | | | | | | | | | | | |
|----------------------------|--|-----|-------|------------|------|------------|------|------------|------|------------|------|---------|--|
| Обозначения | Содержание структурных фрагментов во фракциях из облегченной и тяжелой | | | | | | | | | | | | |
| структурной | нафталанской нефтей, % масс | | | | | | | | | | | | |
| группы | н.к250 °С 2 | | 250-3 | 250-300 °C | | 300-350 °C | | 350-400 °C | | 400-450 °C | | >500 °C | |
| СН2- всего | 32,8 3 | 4,3 | 30,4 | 30,5 | 32,3 | 32,6 | 30,7 | 32,0 | 32,0 | 29,5 | 35,0 | 33,4 | |
| в структурах: | | | | | | | | | | | | | |
| $R-(CH_2)_n-R$ | 3,7 1, | ,8 | 4,3 | 2,5 | 4,7 | 3,6 | 5,3 | 3,2 | 4,3 | 4,1 | 3,0 | 5,4 | |
| $R-(CH_2)_n-CH_3$ | 8,4 6, | ,2 | 13,7 | 9,1 | 18,5 | 12,6 | 21,0 | 13,5 | 23,4 | 13,0 | 28,9 | 20,9 | |
| В кольцах: | | | | | | | | | | | | | |
| пятичленных | 3,3 7, | ,0 | 2,4 | 4,6 | 5,1 | 6,1 | 2,4 | 5,3 | 3,7 | 3,6 | 3,1 | 3,5 | |
| шестичленных | 17,4 19 | 9,3 | 10,0 | 14,3 | 4,0 | 10,3 | 2,0 | 10,0 | 0,6 | 8,8 | | 3,6 | |
| СН3- всего | 20,1 19 | 9,7 | 17,9 | 17,6 | 16,8 | 16,3 | 16,6 | 16,0 | 15,5 | 16,8 | 14,2 | 16,3 | |
| изолированные: | 14,0 15 | 5,9 | 14,0 | 14,3 | 14,1 | 13,2 | 13,4 | 13,2 | 13,2 | 13,4 | 12,1 | 13,7 | |
| конец цепей | 4,9 3, | ,8 | 5,8 | 4,8 | 6,5 | 6,1 | 6,4 | 5,6 | 6,9 | 7,7 | 6,8 | 5,4 | |
| внутри цепей | 3,3 3, | ,6 | 4,1 | 3,4 | 4,0 | 3,4 | 3,4 | 3,3 | 3,3 | 3,1 | 3,3 | 3,1 | |
| в кольцах | 5,3 8, | ,4 | 4,1 | 6,2 | 3,7 | 3,8 | 3,6 | 4,3 | 3,0 | 2,6 | 1,9 | 5,2 | |
| геминальные: | 6,1 3, | ,8 | 3,9 | 3,4 | 2,7 | 3,1 | 3,2 | 2,8 | 2,3 | 3,4 | 2,1 | 2,6 | |
| изопропильные | 3,3 2, | ,0 | 2,5 | 2,1 | 2,0 | 1,7 | 2,5 | 1,9 | 1,9 | 1,7 | 1,4 | 1,3 | |
| гемдиметильные | 2,8 1, | ,8 | 1,4 | 1,3 | 0,7 | 1,4 | 0,7 | 0,9 | 0,4 | 1,7 | 0,7 | 1,3 | |
| СН-, С- всего | 47,1 40 | 6,0 | 54,0 | 51,8 | 51,0 | 51,2 | 52,6 | 52,0 | 52,5 | 53,5 | 50,8 | 50,3 | |
| в кольцах | 42,4 42 | 2,0 | 49,4 | 47,9 | 46,6 | 47,5 | 48,8 | 48,3 | 48,8 | 50,1 | 47,3 | 47,0 | |
| СН- в цепях: | 4,7 4, | ,0 | 4,6 | 3,9 | 4,4 | 3,7 | 3,8 | 3,7 | 3,7 | 3,4 | 3,5 | 3,3 | |
| внутри цепей | 3,3 3, | ,1 | 3,6 | 3,0 | 3,5 | 3,0 | 3,0 | 2,9 | 2,9 | 2,7 | 2,9 | 2,7 | |
| изопропильные | 1,4 0, | ,9 | 1,0 | 0,9 | 0,9 | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 0,8 | 0,7 | 0,6 | 0,6 | |

Сопоставлением данных масс-спектрального анализа установлено, что распределение изопарафино-нафтеновых структур в составе всех фракций сравниваемых видов нефти имеет общие закономерности. Основную часть углеводородов составляют нафтеновые компоненты (Спарафинов//Снафтенов < 1). Во фракциях, выкипающих выше 400 °С, в различных сортах нефти содержится до 94-97% циклического углеводорода. Однотипно разделение структур на моно- и полицикланы: бициклические преобладают во фракциях до 450 °С, в

высокотемпературных фракциях отмечается перемещение максимумов содержания на тетрациклы.

Усложнение молекулы происходит за счет увеличения концентраций как пента-, так и гексациклических углеводородов.

Наряду с общими чертами отмечается различие в составе насыщенных компонентов, наиболее очевидное при сопоставлении тяжелой и облегченной нефти. Характерная нефть по всем показателям насыщенных компонентов занимает промежуточное положение.

Таблица 3 Характеристика показателей химической превращенности различных видов нафталанской нефти Table 3. Characteristics of indicators of chemical transformation of various types of naphthalan oil

| Фракции, | Показатели содержания цикланов в тяжелой, облегченной и характерной нефти | | | | | | | |
|--------------|---|---------------------|--------------|-----------------|--|--|--|--|
| Фракции, °С | моно- + би / | би- / тетра-цикланы | би- + три- / | три- + тетра- / | | | | |
| C | полицикланы | ои- / тетра-цикланы | моноцикланы | моноцикланы | | | | |
| 250-300 | 2,0 3,9 2,8 | 8,5 19,2 17,1 | 3,4 1,9 3,3 | 1,7 0,6 1,2 | | | | |
| 300-350 | 1,2 1,5 1,2 | 3,5 3,9 3,0 | 3,8 2,8 3,0 | 2,3 1,6 1,9 | | | | |
| 350-400 | 1,1 1,4 1,0 | 2,4 3,3 2,3 | 3,1 2,6 3,2 | 2,0 1,5 2,2 | | | | |
| 400-450 | 0,7 0,7 0,7 | 1,1 1,0 1,1 | 2,7 2,8 2,4 | 2,5 2,8 2,3 | | | | |
| 450-500 | 0,6 0,6 | 1,0 1,0 | 3,4 2,5 | 3,4 2,5 | | | | |
| >500 | 0,3 0,6 | 0,7 1,1 | 6,3 4,2 | 7,3 3,9 | | | | |

В одноименных низкокипящих фракциях облегченной нефти содержится в 2,0-3,8 раза больше изопарафиновых структур, а во фракциях тяжелой нефти – в 1,3-2,7 раза больше полицикланов (тетра- и пента-).

Максимальные концентрации в облегченной нефти приходятся на моно- и бициклы, в тяжелой — на би- и трициклы. Разница сглаживается по мере возрастания температуры выкипания фракций.

Основные показатели катагенеза по цикланам [13]: (моно- + би-) / полицикланы и би-/тетрацикланы в различных сортах нафталанской нефти имеют максимальные значения (табл. 3) для самого нижнего 2-го песчаного горизонта (в низко- и высококипящих фракциях). Однако значительное превышение второго показателя над первым в сравниваемых видах нефти свидетельствует о высоком уровне их цикличности, который сохраняется и в облегченной нефти. Последнее обстоятельство указывает на генетическую близость этих сортов нефти.

По результатам ИК-спектроскопического анализа исследовали относительное содержание основных структурных звеньев и характер изменения их в зависимости от температуры выкипания фракций изопарафино-нафтеновых углеводородов сравниваемых видах нефти.

На основании данных табл. 2 рассчитывали содержание алифатической (A) и циклической (Ц)

частей молекулы и степень разветвленности алифатической части молекулы (К) по формулам 1-3 соответственно:

$$A = CH_2^{a\pi} + CH_3^{\iota\iota\kappa} + CH^{a\pi}$$
 (1)

$$\coprod = 100 - A \tag{2}$$

$$K = 100 [CH^{a\pi}/(A - CH_3^{IJK})],$$
 (3)

где CH^{an} , CH_2^{an} , CH_3^{uk} — содержание в анализируемом образце соответственно алифатических CH_2 - и CH-групп; алифатической и циклической частей; CH_3 -групп в кольцах, %

Степень разветвленности алифатической части молекул определяли как за счет СН₃-групп внутри цепей, так и в изопропильных окончаниях. Под степенью разветвленности цепей молекулы условно принимают содержание в них СН-групп, а под цепями — алифатическую часть молекулы, за исключением СН₃-групп, присоединенных непосредственно к кольцам. СН-группы — наиболее реакционноспособные центры углеводородов. Оценка разветвленности цепей по содержанию СН-групп служит показателем степени химической превращенности нефти [14].

Результаты расчетов величин А, Ц и К во фракциях насыщенных компонентов тяжелой и облегченной нефти представлены в табл. 4 и 5.

Установлено, что во всех температурных фракциях изопарафино-нафтеновых углеводородов тяжелой нефти значительно преобладает доля циклической группы над алифатической, что является характерной особенностью лечебной нефти

[15]. Для облегченной нефти неравенство в распределении структурных групп менее выражено, о чем свидетельствуют результаты соотношения кривых $C_{\text{кольцо}}$ -/ $C_{\text{цепь}}$. Боковые цепи насыщенных углеводородов обеих нефтей содержат во всех фракциях по убывающей СН-, С-, этильные и метильные звенья.

Таблииа 4

Характеристика структурно-группового состава изопарафино-нафтеновых углеводородов различных видов нафталанской нефти по ИК спектрам *Table 4.* Characteristics of the structural-group composition of isoparaffin-naphthenic hydrocarbons of various types of naphthalan oil according to IR spectra

| | Показатели тяжелой и облегченной | | | | | | | | |
|--------------------------------|----------------------------------|---------|-----------|--------|------|------|--|--|--|
| Фиотили типа | нефти | | | | | | | | |
| Фракции угле- водородов, °С | Содерх | кание г | Отношение | | | | | | |
| водородов, С | алифа | тиче- | цикли | ческой | А/Ц | | | | |
| | ской | (A) | (Ц) | | Α/Ц | | | | |
| н.к250 | 31,7 | 36,9 | 68,3 | 63,1 | 0,46 | 0,59 | | | |
| 250-300 | 33,2 | 38,2 | 66,8 | 61,8 | 0,49 | 0,62 | | | |
| 300-350 | 36,1 | 44,3 | 63,9 | 55,7 | 0,56 | 0,79 | | | |
| 350-400 | 36,4 | 46,8 | 63,6 | 53,2 | 0,57 | 0,87 | | | |
| 400-500 | 37,5 | 46,9 | 62,5 | 53,1 | 0,60 | 0,88 | | | |
| >500 | 45,9 | 49,6 | 54,1 | 50,4 | 0,85 | 0,98 | | | |

Таблица 5

Оценка степени разветвленности алифатической части молекулы насыщенных углеводородов различных видов нафталанской нефти

Table 5. Estimation of the branching degree of the aliphatic part of the saturated hydrocarbons molecule of various types of naphthalan oil

| various types of naphthalan on | | | | | | | |
|--|--|---|--|--|--|--|--|
| Фракция уг- | Степень разветвленности тяжелой и облегченной нефти, % | | | | | | |
| леводородов из тяжелой и облегченной нефти, °C | общая | за счет СН внутри це- пей моле- кулы | за счет СН- в изо- пропиль- ных окон- | | | | |
| н.к250 | 18,6 16,3 | 14.7 11.4 | чаниях 3.9 4.9 | | | | |
| 250–300 | 14,9 14,1 | 11,5 10,9 | 3,4 3,2 | | | | |
| 300-350 | 11,8 10,9 | 9,6 8,6 | 2,2 2,3 | | | | |
| 350-400 | 11,9 8,7 | 9,2 6,8 | 2,7 2,1 | | | | |
| 400-450 | 10,4 9,7 | 8,2 6,6 | 2,2 1,9 | | | | |
| >500 | 8,3 7,2 | 6,9 6,0 | 1,4 1,2 | | | | |

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Караев А.И., Алиев Р.К., Бабаев А.З.** Нафталанская нефть, ее биологическое действие и лечебное применение. М.: Изд-во АН СССР. 1959. С. 7-13.
- Мамедалиев Ю.Г. О химическом составе действующего начала лечебной нафталанской нефти. *Изв. АН Азерб. ССР.* 1953. № 5. С. 14-17.
- 3. **Баладжаева С.С., Мамедов И.М., Гусейнова Э.С.** Действие отдельных температурных фракций нафтеновых углеводородов нафталанской нефти на активность неко-

Таким образом, проведенными нами исследованиями показано, что изменение физико-химических свойств тяжелой и облегченной нафталанской нефти, по сравнению с характерной, обусловлено изменениями ее компонентного состава, в том числе состава ее углеводородной части.

Выявленные особенности состава тяжелой (высокие концентрации асфальтосмолистых веществ, нафтеновых и гибридных нафтено-ароматических углеводородов, заниженные количества насыщенных компонентов, практическое отсутствие парафина и погона легкокипящих до 300 °C) и облегченной (высокое содержание насыщенных углеводородов, наличие парафиновых соединений и значительные концентрации легких фракций, выкипающих до 300 °C) видов нефти указывают на различную природу химической превращенности этой нефти по сравнению с характерной.

В соответствии с данными ИК- и массспектро-метрического анализов, отдельные фракции изопарафино-нафтеновых углеводородов сравниваемых видов нефти (среднетемпературные, выкипающие в пределах 350-450 °C) относительно близки по структурно-групповой характеристике. Существенна разница лишь в содержании групп (СН2-)П. Это свидетельствует о возможности выделения фракций из тяжелой и облегченной нефти с целью последующего испытания их в медицинской практике.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о необходимости избирательного использования в лечебных целях нефти Нафталанского месторождения с учетом геохимической характеристики залежи.

Лишь характерные виды нефти, залегающие на глубине 100-500 м, однородны по составу. Исследования показали также, что из-за близости параметров структурно-группового состава отдельных фракций насыщенных углеводородов лечебной и некондиционной видов нефти не исключается поиск возможных путей использования их в медицинских целях.

REFERENCES

- Karaev A.I., Aliev R.K., Babaev A.Z. Naftalan oil, its biological effects and therapeutic use. M.: Izd-vo AN SSSR. 1959. P. 7-13 (in Russian).
- Mamedaliev Yu.G. On the chemical composition of the active therapeutic Naftalan oil. *Izv. AN Azerb. SSR*. 1953. N 5. P. 14-17 (in Russian).
- 3. **Baladzhaeva S.S., Mamedov I.M., Guseynova I.S.** The action of individual temperature naphthenic fractions of Naftalan oil hydrocarbons on the activity of some blood serum enzymes. Materialy 8-oy itogovoy nauchnoy konferentsii

- торых ферментов сыворотки крови. Материалы 8-ой итоговой научн. конф. научных исследований Пробл. нафталановой лабор. Нафталан. 1976. С. 20.
- 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.
- Кулиев А.М., Петров Ал.А., Левшина А.М., Михновская А.А., Атальян А.А., Мурадов А.М., Красавченко М.И. Структурно-групповой состав углеводородов нафталанской нефти. Азербайджан. хим. экурн. 1970. № 3. С. 44.
- Мирзакулиева М.И., Матушина Е.И., Гольдберг Д.О. Методы изучения углеводородного состава высококипящих нефтяных фракций. Азербайджан. нефт. хоз-во. 1950. № 2. С. 20.
- Кадыров А.А., Иманов К.А. Некоторые результаты изучения Нафталанского месторождения лечебной нефти.
 Сб. трудов Азерб. НИИ курортологии и физических методов лечения. Баку. 1963. С. 15.
- Каминский Э.Ф., Демиденко В.А., Дорогинская В.А. Уточненные программы исследования нефтей. Химия и технология топлив и масел. 1986. № 12. С. 4-6.
- 9. **Кадыров А.А., Полякова Л.П., Матушкина Е.И., Калишер Г.Р.** О зависимости физико-химических свойств лечебных нефтей от геолого-структурных особенностей Нафталанского месторождения. Труды 5 республик. научн. конф. по нафталану. Баку. 1982. С. 25-29.
- 10. Нефть и нефтепродукты. Сборник Государственных стандартов. М.: Изд-во стандартов. 1977.
- 11. **Полякова Л.П., Мовсумзаде Э.М.** Групповой углеводородный состав нефти различных эксплуатационных горизонтов Нафталанского месторождения. *Баш. хим. журн.* 1996. Т. 3. №4. С. 44-47.
- 12. **Богомолов А.И., Темянко Б.М., Хотынцева Л.И.** Современные методы исследования нефтей. Л.: Недра. 1984. 431 с.
- 13. Темянко М.Б., Васильева В.Ф., Степина Л.Ф., Старостина С.Б., Куликова Е.М., Соболев В.С. Углеводородный состав как основа геохимической типизации нефтей севера Тимано-Печорской провинции. Всесоюзная конференция по химии нефти: Тез. докл. Томск. 1988. С. 169-171.
- 14. Кадыров А.А., Полякова Л.П., Красилова Л.М. О некоторых результатах гидрохимических и физико-химических исследований нафталанской нефти. Сб. трудов АзНИИ Медреабилитации и природных лечебных факторов. Баку. 1987. Вып. 18. С. 133-137.
- 15. **Мурадов А.Н.** Исследование химического состава лечебной нафталанской нефти. Дис. ... к.х.н. Баку: Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева. 1979. С. 20.

- nauchnykh issledovaniy Problemnoy naftalanovoy laboratorii. Naftalan. 1976. P. 20 (in Russian).
- Kuliev A.M., Levshina A.M., Atal'yan A.A., Muradov A.N. A study of Naftalan crude. Sb. trudov IKhP AN Az.SSR. Baku: Izd-vo Elm. 1970. P. 263 (in Russian).
- Kuliev A.M., Petrov A.A, Levshina A.M., Mikhnovskaya A.A., Atal'yan A.A., Muradov A.N., Krasavchenko M.I. The structural-group composition of Naftalan oil hydrocarbons. *Azerbaydzhan. Khim. Zhurn.* 1970. N 3. P. 44 (in Russian).
- Mirzakulieva M.I., Matushina E.I., Gol'dberg D.O. Study methods of the hydrocarbon composition of high-boiling petroleum fractions. *Azerbaydzhan. neft. khozyaystvo*. 1950. N 2. P. 20 (in Russian).
- Kadyrov A.A., Imanov K.A. Some study results of the Naftalan therapeutic oil fields. Coll. works of the Azerbaijan. Institute of balneology and physical treatment methods. Baku. 1963. P. 15 (in Russian).
- 8. **Kaminskiy E.F., Demidenko V.A., Doroginskaya V.A.** Refined petroleum exploration program. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel.* 1986. N 12. P. 4-6 (in Russian).
- Kadyrov A.A., Polyakova L.P., Matushkina E.I., Kalisher G.R. On the dependence of the physicochemical properties of therapeutic oils from geological and structural features of Naftalan field. Trudy pyatoy respublikanskoy nauchnoy konferentsii po naftalanu. Baku. 1982. P. 25-29 (in Russian).
- Oil and oil products. Collection of the State Standards. M.: Izd-vo standartov Publ. 1977. (in Russian).
- Polyakova L.P., Movsumzade E.M. Group hydrocarbon composition of oils of different Naftalan field operational horizonts. *Bash. Khim. Zhurn.* 1996. V. 3. N 4. P. 44-47 (in Russian).
- Bogomolov A.I., Temyanko B.M., Khotyntseva L.I. Modern oils research methods. L.: Nedra. 1984. 431 p. (in Russian).
- Temyanko M.B., Vasil'eva V.F., Stepina L.F., Starostina S.B., Kulikova E.M., Sobolev V.S. The hydrocarbon composition as a basis of geochemical typing of oils from north of the Timan-Pechora province. Vsesoyuznaya konferentsiya po khimii nefti: Tez. dokl. Tomsk. 1988. P. 169-171 (in Russian).
- Kadyrov A.A., Polyakova L.P., Krasilova L.M. Some results of hydro-chemical and physico-chemical studies of Naftalan oil. Sbornik trudov AzNII Medreabilitatsii i prirodnykh lechebnykh faktorov. Baku. 1987. V. 18. P. 133-137 (in Russian).
- Muradov A.N. Study of chemical composition of therapeutic naphthalan oil. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Baku: Institute of Petrochemical Processes name after Y.G. Mamedaliev. 1979. P. 20 (in Russian).

Поступила в редакцию 17.03.2017 Принята к опубликованию 11.09.2017

Received 17.03.2017 Accepted 11.09.2017