

УДК 665.547.446.1

НЕФТЯНЫЕ КИСЛОТЫ СМЕСИ БАКИНСКИХ НЕФТЕЙ МОРСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИХ ХЛОРАНГИДРИДЫ**Х.Ф.Фарзанех, С.А.Мустафаев, Н.А.Мамедова***Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия
AZ 1010 Баку, пр. Азадлыг, 20, e-mail: n.a.mamedova@inbox.ru*

Изучен элементный состав нефтяных кислот, выделенных из керосино-газойлевых фракций бакинских нефтей морских месторождений. Взаимодействием нефтяных кислот с треххлористым фосфором получены их хлорангидриды. Ацилированием метилового спирта хлорангидридами получены метиловые эфиры нефтяных кислот. Перевод в метиловые эфиры был вызван необходимостью освобождения нефтяных кислот от возможно сопутствующих примесей и определения состава и свойств кислот, содержащихся в керосиновой фракции.

Ключевые слова: хлорангидрид, керосиновые фракции, трёххлористый фосфор, метиловые эфиры, нафтенны.

Нефтяные кислоты, выделенные из различных нефтей и нефтепродуктов, сильно отличаются друг от друга. Даже нефтяные кислоты, имеющие одинаковые температуры кипения, но выделенные из различных нефтей, резко различаются по физико-химическим константам. Несмотря на то, что бакинские нефти морских месторождений богаты нефтяными кислотами по сравнению со всеми нефтями СНГ, они до сегодняшнего дня не полностью извлекаются.

С позиций развития указанного направления весьма перспективными представляется максимальное извлечение кислот из дистиллятов и вовлечение их в нефтехимию для получения различных производных с ценными свойствами.

Одним из перспективных направлений применения нефтяных кислот может быть получение таких реакционноспособных соединений, как хлорангидриды, на основе которых можно получить ряд ценных органических соединений: насыщенные и ненасыщенные сложные эфиры, мономеры для синтетических каучуков, присадки к топливам и маслам, ингибиторы коррозии металлов, лекарственные вещества и т.д.

Сырьём для нашего исследования являлись нефтяные кислоты, выделенные из керосиновых фракций смеси нефтей

морских месторождений, показатели качества которых приведены ниже:
 $\rho_4^{20} 982,5 \text{ kg/m}^3$, $n_D^{20} 1,4772$,
 $\nu_{50^\circ\text{C}} 27,80 \text{ mm}^2/\text{s}$, $\nu_{100^\circ\text{C}} 5,72 \text{ mm}^2/\text{s}$,

Получение хлорангидридов проводилось взаимодействием нефтяных кислот с треххлористым фосфором.

Хлорирование кислот проводилось по разработанной нами методике [1,2]: соответствующие количества нефтяных кислот с трёххлористым фосфором помещали в круглодонную реакционную колбу, снабженную механической мешалкой с ртутным затвором, термометром и газоотводной трубкой и после перемешивания в течение 30 мин. нагревали при $85-90^\circ\text{C}$ в водяной бане в течение 1 часа.

При кратковременном нагреве реакционной смеси до 85°C происходит отслаивание хлорангидрида от образующегося чистого и прозрачного побочного продукта. Продолжение нагревания приводит к выделению в осадке густой прозрачной массы желтого цвета, представляющей собой P_2O_3 . По окончании реакции осадок отделяли от реакционной смеси декантацией. Далее отделение побочных продуктов реакции осуществлялось перегонкой под вакуумом.

Полученные хлорангидриды имели следующие характеристики:

$T_{\text{кип}} 102-186^{\circ}\text{C}$ (при 0.27-0.4 кПа),
 $\rho_4^{20} 1050.5 \text{ k}\tilde{\text{a}}/\text{m}^3$, $n_D^{20} 1.4917$, сод. Cl 13.2
 масс. %; $M=246,7$

Далее ацилированием метилового спирта хлорангидридами были получены метиловые эфиры нефтяных кислот, со следующими характеристиками:

$\rho_4^{20} 941.5 \text{ k}\tilde{\text{a}}/\text{m}^3$, $n_D^{20} 1.4652$, $v_{50^{\circ}\text{C}} 1.821 \text{ ù } ^2/\tilde{\text{n}}$,
 $v_{100^{\circ}\text{C}} 4.295 \text{ ù } ^2/\tilde{\text{n}}$, ч.о. 222.5 мг КОН/г.

Перевод в метиловые эфиры был вызван необходимостью освобождения нефтяных кислот от возможно сопутствующих примесей с целью определения состава и свойств кислот, содержащихся в керосиновой фракции. Узкие фракции метиловых эфиров вновь были переведены в кислоты. Физико-химические свойства узких фракций метиловых эфиров и соответствующие им фракции кислот приведены в табл. 1-2.

Из данных табл. 1 видно, что при перегонке фракций эфиров их основная масса концентрируется в средних фракциях. Для узких фракций каждой фракции кислот (кроме первой) были проведены элементарные анализы и определены коэффициенты молекулярной рефракции, которые также могут быть одними из основных показателей при изучении их состава и свойств.

Подобно показателям преломления, молекулярная рефракция во многих случаях является аддитивной величиной для смесей углеводородов. При сравнении удельной рефракции углеводородов различных рядов, кипящих при одинаковых температурах, оказывается, что наименьшую величину имеют не парафины, а нафтены. Это объясняется более высокой плотностью последних. Молекулярная рефракция углеводородов в гомологическом ряду повышается при переходе от низшего гомолога к высшему, каждая группа $-\text{CH}_2$ вызывает увеличение молекулярной рефракции.

Исходя из вышеизложенного, для каждой узкой фракции кислот были определены их молекулярные рефракции по известной формуле, приведённой в работе [3]. Результаты исследований по изучению элементарного состава, молекулярной рефракции и гомологического ряда приведены в табл. 1. Из данных результатов исследований (табл. 1,2) видно, что по мере повышения температуры кипения кислот их физико-химические константы вначале меняются плавно, а затем, начиная с определённой температуры - резко. Такие изменения в свойствах узких фракций кислот, по всей вероятности, связаны с изменением их нафтенного радикала. Данные табл.2 свидетельствуют, что исследуемые фракции, в основном состоят из смеси кислот. Однако в пределах кипения фракций наблюдается изменения гомологического ряда.

В результате проведённых исследований выявлено, что нефтяные кислоты из керосинового дистиллята смеси нефтей бакинских морских месторождений, выкипающие до $150^{\circ}\text{C}/1.8-2.0$ кПа (метиловые эфиры), в основном состоят из моноциклических структур, а фракция, выкипающая выше $160^{\circ}\text{C}/1.8-2.0$ кПа, из бициклических. При этом фракция, выкипающая в пределах $150-160^{\circ}\text{C}/1.8-2.0$ кПа, состоит из смеси моно- и бициклических и может быть частично из жирных кислот.

ИК-спектры нефтяных кислот были сняты на спектрофотометре фирмы «Nicolet» IS-10 в тонком слое частот $4000-500 \text{ см}^{-1}$. В ИК-спектре смеси НК полосы поглощения в области частот 1378 см^{-1} и 1456 см^{-1} отвечают соответственно деформационным колебаниям групп $(-\text{CH}_3)$ и $(-\text{CH}_2)$ в нафтенных структурах, полоса 2925 см^{-1} относится к колебаниям ассоциированных OH^- групп карбоксильного радикала, полоса 1705 см^{-1} относится к валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ карбонильной группы, полоса поглощения

Табл.1. Результаты элементного анализа

№ Фр.	Пределы выкипания эфиров, °С При 1.8-2.0 кПа	Содержание, % (масс)			Мол. масса	Кэф. прелом., R _m	Брутто формула	Общая формула	Гомологический ряд
		С	Н	О					
2	125-130	70.78	10.35	18.87	173	0.0463	$C_{10,25}H_{17,28}O_{2,05}$	$C_nH_{2n-2}O_2$	$C_nH_{2n-2}O_2$
3	130-135	71.09	10.68	18.23	175	0.0502	$C_{10,35}H_{18,7}O_{2,01}$	$C_{10}H_{18}O_2$	"—"
4	135-140	72.37	10.93	16.17	187.7	0.0513	$C_{11,32}H_{20,55}O_{1,96}$	$C_{11}H_{20}O_2$	"—"
5	140-145	71.96	10.92	17.12	191.6	0.0549	$C_{11,49}H_{20,93}O_{2,05}$	$C_{11}H_{20}O_2$	"—"
6	145-150	72.58	11.12	16.30	204.2	0.0562	$C_{12,35}H_{22,70}O_{2,08}$	$C_{11}H_{20}O_2$	"—"
7	150-155	74.13	10.50	15.37	214.8	0.0598	$C_{13,27}H_{22,55}O_{2,03}$	$C_{13}H_{24}O_2$	"—"
8	155-160	75.28	10.71	14.01	223.9	0.118	$C_{14,05}H_{24,0}O_{1,96}$	$C_{14}H_{24}O_2$	$C_nH_{2n-4}O_2$
9	160-165	75.15	10.69	14.16	228.8	0.0656	$C_{14,33}H_{24,55}O_{2,02}$	$C_{14}H_{24}O_2$	"—"

Табл. 2. Физико-химические свойства узких фракций метиловых эфиров и кислот керосиновой фракции из смеси нефтей бакинских морских месторождений

№	Метиловые эфиры							Нефтяные кислоты			
	Пределы выкипания эфиров, °С При 1.8-2.0 кПа	Выход на широкую фракцию, % масс	ρ_4^{20} , кг/м ³	n_D^{20}	Число омыления, мг КОН/г	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость, мм ² /с, °С	Йодное число, мг J ₂ /100 г продукта	Молекулярная масса по к.ч.		
	Метиловые эфиры	100	971.7	1.4675	285	255.3	50 28.3 6.05 100	0.12	219.3		
1	105-125	5.61	923.5	1.4533	377.7	354.4	-	-	158		
2	125-130	11.35	936.7	1.4562	338.2	323.7	18.3	4.07	173		
3	130-135	13.02	935.3	1.4602	328.4	320	-	-	175.0		
4	135-140	12.42	938.0	1.4613	308.7	298.3	19.5	4.6	187.7		
5	140-145	15.17	940.6	1.4637	300.3	292.2	-	-	191.6		
6	145-150	10.53	942.3	1.4645	280.3	274.2	21.6	5.7	204.2		
7	150-155	9.33	943.7	1.4657	279.8	260.7	-	-	214.8		
8	155-160	8.40	945.1	1.4675	275.5	250.1	-	-	223.9		
9	160-165	7.12	949.2	1.4705	264.3	244.8	33.7	7.05	228.8		
	Остаток 165	7.05	-	-	-	-	-	-	-		

при 750 см^{-1} соответствует маятниковым колебаниям $-\text{CH}_2$ группы в цепях с численностью колец более 5, а в области частот $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ - валентным колебаниям CH_3 , CH_2 и CH групп.

ПМР-спектр фракции снимали на импульсном спектрометре фирмы "BRUKER" при рабочей частоте 300 мг в CDCl_3 - растворах (конц. 2.0 мас. %) при комнатной температуре. В ПМР спектре наблюдаются интенсивные пики для полос поглощения с химическим сдвигами $\delta = 0.5 - 1.0$ ррт и $1.0\text{--}2.0$ ррт. Первая резонансная полоса относится к атомам

водорода в терминальных метильных группах ($\text{H}_\gamma = 41,2$), а вторая - к протонам метиленовых и метиновых групп (H_β), исключая группы, находящиеся в α положении к ароматическому кольцу. Полосы поглощения незначительной силы в области $\delta = 2.0 - 2.8$ ррт и $6.5\text{--}8.0$ ррт соответствуют водороду насыщенных групп, находящихся в α положении к ароматическому ядру, и протонам ароматических ядер ($\text{H}_\alpha - 0.6$; $\text{H}_\alpha - 0.2$), а в области $\delta = 1.40 - 1.90$ ррт - резонансному поглощению водорода в нафтеновых структурах (H_β).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мехтиев С.Д., Исмаилов А.Г., Сафаров Г.И. Получение хлорангидридов нафтеновых кислот. // Нефтехимия. 1964, №5, с. 93-96. (*Mehtiev S.D., Ismajlov A.G., Safarov G.I. Poluchenie hlorangidridov naftenovyh kislot. // Neftehimija. 1964, №5, s. 93-96.*)
2. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г., Мамедова Н.А. Синтез предельных и непредельных эфиров нефтяных нафтеновых кислот и изучение их свойств. // Изв.ВУЗов. Химия и химическая технология. Россия, 2014, Т.57, вып. 4, с. 19-25. (*Veliev M.G., Mustafaev S.A., Shahmamedova A.G., Mamedova N.A. Sintez predelnyh i nepredelnyh jefirov nefjtjanyh naftenovyh kislot i*
- izuchenie ih svojstv. // Izv.VUZov. Himija i himicheskaja tehnologija. Rossija, 2014, T.57, vyp. 4, s. 19-25.*)
3. Мустафаев С.А., Сафаров Г.И. «Методы очистки высокомолекулярных нафтеновых кислот от неомыляемых». Исследование и очистка нефтепродуктов с использованием их в процессах нефтепереработки и нефтехимии. / Тематический сборник научных трудов. Баку, 1983, с. 13-15. (*Mustafaev S.A., Safarov G.I. «Metody ochistki vysokomolekuljarnyh naftenovyh kislot ot neomyljaemyh». Issledovanie i ochistka nefteproduktov s ispolzovaniem ih v processah neftepererabotki i neftehimii. / Tematicheskij sbornik nauchnyh trudov. Baku, 1983, s. 13-15.*)

**BAKI NEFTİNİN DƏNİZ YATAQLARINDAN AYRILMIŞ NEFT TURŞULARI VƏ ONLARIN
XLORANHİDRİDLƏRİ**

H.F.Farzaneh, S.Ə.Mustafayev, N.Ə.Məmmədova

Azərbaycan Dövlət Neft Akademiyası

AZ 1010 Bakı, Azadlıq pr., 20; e-mail: n.a.mamedova@inbox.ru

Bakı neftinin dəniz yataqlarının kerosin-qazoyl fraksiyasından ayrılmış neft turşularının element tərkibi, bu turşuların üçxlorfosfor iştirakında assilləşmə reaksiyası öyrənilmiş və neft turşularının bir sıra qarışıqlardan təmizlənməsi üçün metil efirləri alınmış, alınan efirlərin dar fraksiyalarının tərkibi və xassələri tədqiq edilmişdir.

Açar sözlər: xloranhidrid, kerosin fraksiyası, üçxlorfosfor, metil efiri, naften.

**OIL ACIDS OF MIXTURE OF BAKU OILS OF OFFSHORE DEPOSITS AND THEIR
CHLOROANHYDRIDES**

H.F.Farzaneh, S.A.Mustafaev, N.A.Mammedova

Azerbaijan State Oil Academy,

20 Azadlig Ave., Baku AZ 1010, Azerbaijan Republic;

e-mail: e-mail: n.a.mamedova@inbox.ru

Elemental composition of oil acids extracted out of kerosene-gasoil fractions of Baku oils from offshore deposits has been studied. Their chloroanhydrides have been obtained through interaction of oil acids with 3-chlorine phosphorus. Transition into methyl ethers was necessitated by the release of oil acids from concomitant admixtures and determination of composition and properties of acids in the kerosene fraction.

Keywords: chloralanhydrid, kerosene fractions, 3-chlorine phosphorus, methyl ethers, naphtenes.

Поступила в редакцию 21.12.2014.