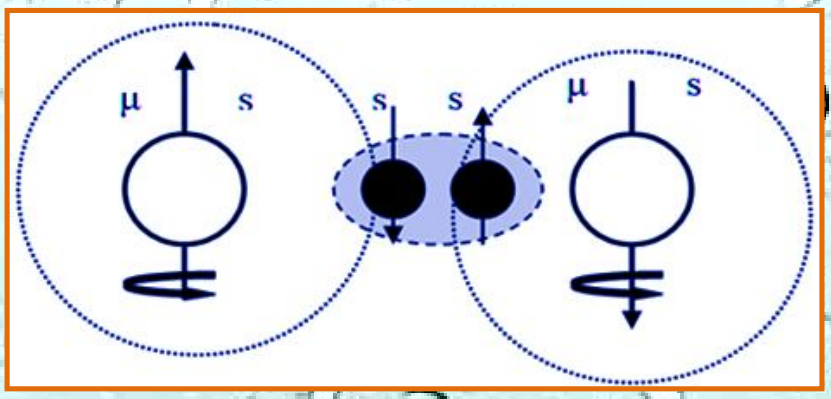
Бутлеровские сообщения

№4, том 66. 2021



ISSN 2074-0212
русскоязычная печатная версия с 2009 года

International Edition in English from 2009 (Print):

Butlerov Communications *ISSN 2074-0948*

International Edition in English from 2021 (Online):

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

Butlerov Communications C
Advances in Biochemistry & Technologies

BC

Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2021 году соучредителями журнала являются:

1. **Бурятский государственный университет,**
2. **Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,**
3. **Ивановский государственный университет,**
4. **Институт химии нефти СО РАН,**
5. **Кемеровский государственный университет,**
6. **Научный фонд им. А.М. Бутлерова,**
7. **Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,**
8. **Пермская государственная фармацевтическая академия,**
9. **Пермский национальный исследовательский политехнический университет,**
10. **Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,**
11. **Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,**
12. **Самарский государственный технический университет,**
13. **Самарский государственный университет,**
14. **Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,**
15. **Саратовский государственный университет,**
16. **Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,**
17. **Тульский государственный университет,**
18. **Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),**
19. **Челябинский государственный университет,**
20. **Казанский национальный исследовательский технологический университет.**

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич
Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:
ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:
Сот. тел.: *8 917 891 2622*

Электронная почта: *butlerov@mail.ru* или *journal.bc@gmail.ru*
Интернет: *http://butlerov.com/*

Свободная цена.
Тираж – менее 1100 шт.
Тираж отпечатан 30 апрель 2021 г.

Полная исследовательская публикация *Тематический раздел:* Исследование свойств веществ.
Идентификатор ссылки на объект – ROI-jbc-01/21-66-4-46 *Подраздел:* Органическая химия.
Цифровой идентификатор объекта – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-4-46
УДК 543.635.62.058. Поступила в редакцию 30 марта 2021 г.

Фотоокисление выделенных из нефти фракций нафтен-парафиновых и ароматических углеводородов в атмосферных условиях

© **Йолчиева**[1]* **Ульвия Джейхун гызы**, **Джафарова**[1] **Рена Алекпер гызы**, **Османова**[2+] **Севиндж Насиб гызы** и **Исмаилов**[2] **Этибар Гуммат оглы**
[1] *Институт нефтехимических процессов, НАНА. пр. Ходжалы,30. Баку, AZ1025. Азербайджан.*
[2] *Институт катализа и неорганической химии, НАНА. пр. Г. Джавида, 113. г. Баку, AZ1143. Азербайджан. E-mail: o.sevinc1985@rambler.ru*

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: фотоокисление, нефть, нафтен-парафины, ароматические углеводороды.

Аннотация

Исследовано фотоокисление фракций нафтен-парафиновых (НП) и ароматических углеводородов (АУ), выделенных из Сураханской (Азербайджан) нефти, в атмосферных условиях. Выделенные фракции охарактеризованы методами УФ-, ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии до и после воздействия УФ-излучения. Предпологается, что в присутствии ароматических углеводородов нафтен-парафиновые углеводороды окисляются в результате фотоиндуцирующего действия ароматических углеводородов через продукты их окисления. Продукты окисления АУ под действием УФ излучения в атмосферных условиях могут быть образованы при: а) взаимодействии возбужденных под действием УФ излучения АУ (донора) с кислородом воздуха (акцептором) с триплетными состояниями с переходом акцептора в возбужденное состояние с образованием синглетного кислорода $^1O_2$ и возвращении молекулы донора в основное состояние и б) образовании супероксид-анион-радикала O^{2-} в результате переноса электрона от фотовозбужденной молекулы АУ на молекулярный кислород. В присутствии воды O^{2-} может быть протонирован до сопряженной кислоты – $HOO^{\bullet}$ радикалы, которые могут быть диспропорционированы с образованием перекиси водорода H_2O_2 с дальнейшим разложением перекиси водорода с образованием гидроксильного радикала $OH^{\bullet}$. Реакция между АУ и синглетным кислородом проходит через стадию образования эндопероксида, который затем переходит в хинон. Имеет место также побочная реакция разложения эндопероксида с образованием молекулы АУ и синглетного кислорода. Далее образующийся синглетный кислород окисляет невозбужденные молекулы АУ. Не исключается смешанный механизм фотоокисления, индуцированных синглетным кислородом и свободными радикалами.

Введение

За последние два десятилетия интерес к исследованию механизма фотоокисления нефти, продуктов его переработки заметно вырос, что, прежде всего, обусловлено решением экологических и токсикологических проблем [1, 2]. Нефть представляет собой многокомпонентный коллоид, состоящий из растворенных газов, жидких нафтен-парафиновых, ароматических углеводородов, твердых парафинов, конденсированных ароматических соединений, содержащих также гетероатомы. Сложный состав нефти обусловливает множество вопросов технического и теоретического характера, которые возникают при исследовании механизма фотокисления нефтей. В этом плане продукты первичной переработки нефти, состоящие, в основном, из углеводородных фракций с различным содержанием углеводородов различного состава, включая ароматические углеводороды с малой степенью конденсированности оказываются приемлемыми модельными смесями для исследования взаимовлияния углеводородов различного состава и строения на механизм фотоокисления этих фракций.

В представленной работе приведены результаты исследований на примере фотоокисления углеводородных фракций – нафтен-парафиновых (НП) и ароматических углеводородов (АУ) различного состава, выделенных из нефти Сураханского месторождения Азербайджана в атмосферных условиях.

Экспериментальная часть

В табл. 1 приведены значения некоторых физико-химических параметров Сураханской нефти.

Табл. 1. Значения некоторых физико-химических параметров Сураханской нефти

Плотность, кг/м^3, при 20 °С	Кинетическая вязкость, мм^2/с., при 20 °С	Выход фракций, масс. %, 150 °С	200 °С	250 °С	Смолы, масс. %	Асфальтены, масс. %	Сера, масс. %	Температура замерзания, °С	Температура вспыки (в закрытом тигле), °С	Кислотное число, мгКОН/г
841.7	6.33	10	20	29	4.1	0.02	0.78	-40	+44	2.55

В табл. 2 приведены значения показателя преломления и выхода нафтен-парафиновой фракции и фракций I-IV групп, выделенных из Сураханской нефти.

Табл. 2. Значения показателя преломления и выхода нафтен-парафиновой фракции и фракций ароматических углеводородов I-IV групп

Фракции	Выход, масс. %.	Коэффициент рефракции, n_d^{20}	Кинематическая вязкость при 100 °С, мм^2/с	Плотность при 20 °С, кг/м^3	Молекулярная масса
Нафтен-парафины	75.42	1.4550	0.91	825.0	182
АУ, группа I	5.87	1.5108	2.1	836.8	196
АУ, группа II	3.68	1.5357	3.1	869.5	246
АУ, группа III	6.23	1.5768	4.1	902.6	322
АУ, группа IV	4.7	1.5990	6.1	984.8	435

ИК, ЯМР и УФ спектры регистрировали при комнатной температуре с использованием, соответственно, спектрометров *FTIR Alfa, Bruker*, Германия, NMR 300 МГц, *Bruker,* Германия и *6850 UV/Vis, Jenway*, USA. Образцы облучали при комнатной температуре лампой ПРК 2 (Россия).

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены УФ-спектры образцов нафтен-парафиновой фракции, содержащих 0.01 об. % АУ I-IV групп до и после УФ-облучения в течение от одного до 7 часов.

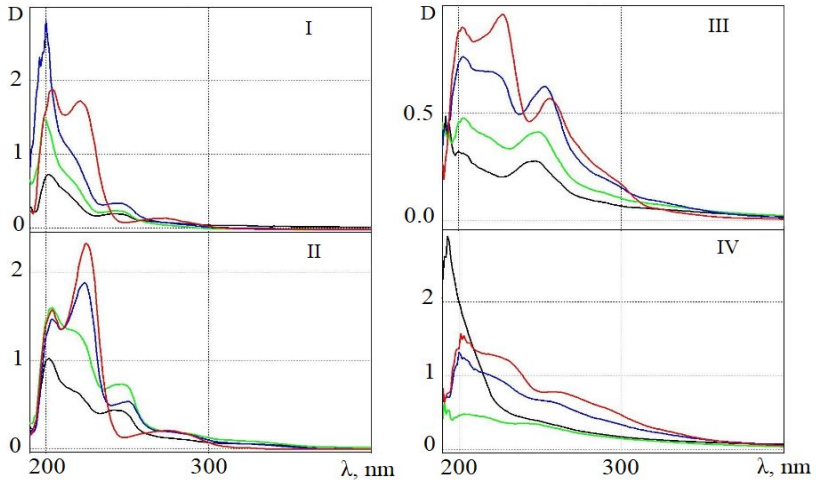


Рис. 1. УФ/видимые спектры образцов нафтен-парафиновой фракции, содержащих 0.01 об.% АУ I-IV групп до и после УФ-облучения в течении от 1 до 7 часов

Идентифицированные методами ИК- и ЯМР-спектроскопии продукты, образующиеся после УФ-облучения групп АУ и зависимость интенсивности ИК-полос от времени облучения образцов, соответственно, приведены на рис. 2 и в табл. 3.

Приведенные выше экспериментальные результаты указывают на следующее:

- После 4-х часов УФ-облучения в электронных спектрах поглощения группы I наблюдается уменьшение оптической плотности полосы поглощения (226 нм), соответствующей нафталиновым углеводородам. Наряду с этим значительно увеличивается оптическая плотность полосы с максимумом 200 нм, которая при продолжении облучения образца до 7 часов смещается в длинноволновую область спектра. При этом с увеличением времени облучения от 4 до 7 часов в АУ I группы величина оптической плотности полосы поглощения 226 нм увеличивается с 2.31 до 2.82.

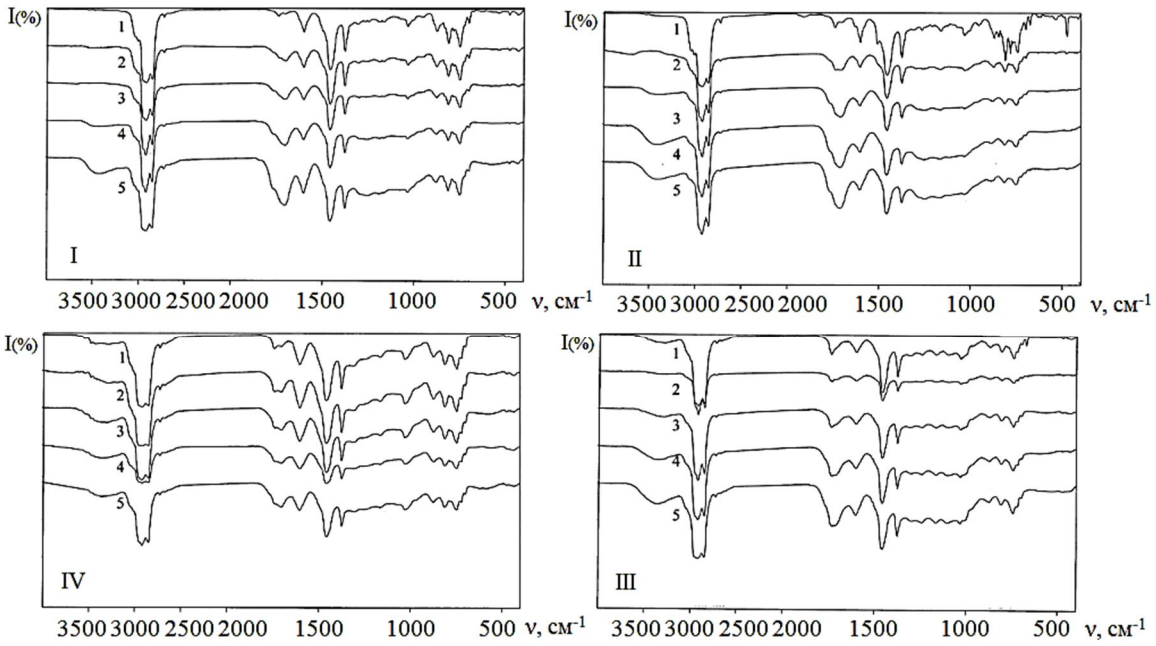


Рис. 2. ИК-Фурье-спектры АУ I-IV групп, выделенных из нефти из двух различных скважин Сураханского месторождения до (1) и после (2-10 мин., 3-30 мин., 4-2 ч, 5-4 ч) УФ-облучения

Табл. 3. Значения структурных параметров нафтен-парафиновой и I-IV ароматических фракций по данным ЯМР ^{1}H спектроскопии

Углеводороды	Распределение атомов водорода по структурным группам, %					Степень ароматичности	*изо*-Парафиновый индекс
	$H_{ар.}$	H_{α}	$H_{нафт.}$	$H_{параф.}$	H_{γ}	F_a	J
До УФ облучения							
Нафтен-парафины	следы	следы	11.9	54.1	34.0	-	0.42
I группа АУ	9.3	16.1	13.0	39.3	22.3	0.33	0.38
II группа АУ	15.0	26.4	10.6	28. 6	19.4	0.40	0.45
III группа АУ	16.0	24.6	11.2	28.6	19.6	0.45	0.46
IV группа АУ	13.6	16.0	9.9	36.1	24.4	0.37	0.45
После УФ облучения							
I группа АН	7.5	14.1	17.1	34.3	17.1	0.28	0.31
II группа АН	12.1	20.0	14.2	23.6	20.0	0.34	0.36
III группа АН	13.2	17.5	12.3	35.1	21.9	0.41	0.42
IV группа АН	9.7	14.5	12.0	40.6	23.2	0.32	0.38

- Фотоокисление АУ II группы отличается от фотоокисления I группы: облучение II гр. АУ в течение 2 часов приводит к снижению оптической плотности максимума при 275 нм (антраценовые углеводороды), в то время как на кривой поглощения при 251 нм (хиноны) появляется новый максимум, смещающийся до 240 нм при продолжении облучения. С увеличением времени облучения оптические плотности максимумов 204 нм (углеводороды бензола) и 225 нм (углеводороды нафталина) уменьшаются, и они смещаются в высокочастотную часть спектра.
- Как и в вышеупомянутых АУ I и II группы, УФ-облучение АУ III группы снижает оптическую плотность (D = 0.9603) полосы поглощения нафталиновых углеводородов, которая исчезает практически полностью после 6 часов облучения в результате полного превращения в соответствующие кислородсодержащие продукты. В III группе максимум полосы поглощения фенантреновых углеводородов (256 нм, D = 0.5663) при увеличении времени облучения до 4-х часов смещается в высокочастотную область спектра до 241 нм, а оптическая плотность, соответствующая максимуму этой полосы, уменьшается и наряду с этим полоса поглощения с максимумом < 200 нм, которая при продолжении УФ-облучения до 7 часов смещается в низкочастотную часть спектра (201 нм). При этом резко возрастает оптическая плотность этой полосы поглощения.

- В сравнении с АУ I-III группы полосы поглощения АУ IV группы сильно перекрываются. Для этой фракции оптические плотности полос поглощения бензола (203 нм), нафталина (218 нм), фенантрена (258 нм) после 6 часов УФ-облучения существенно снижаются, максимум полосы поглощения фенантреновых углеводородов смещается до 240 нм. Максимум полосы поглощения бензольных углеводородов смещается в высокочастотную область и регистрируется при 192 нм. Полосы поглощения с максимумами 240, 243 и 251 нм АУ IV группы обусловлены, скорее всего, хинонами, образующихся при окислении фенантреновых углеводородов, входящих в состав исследуемой фракции.

Механизмы фотоокисления остовных- и алкил-АУ на примере фенантрена и алкил-нафталиновых углеводородов могут быть представлены, соответственно, в виде:

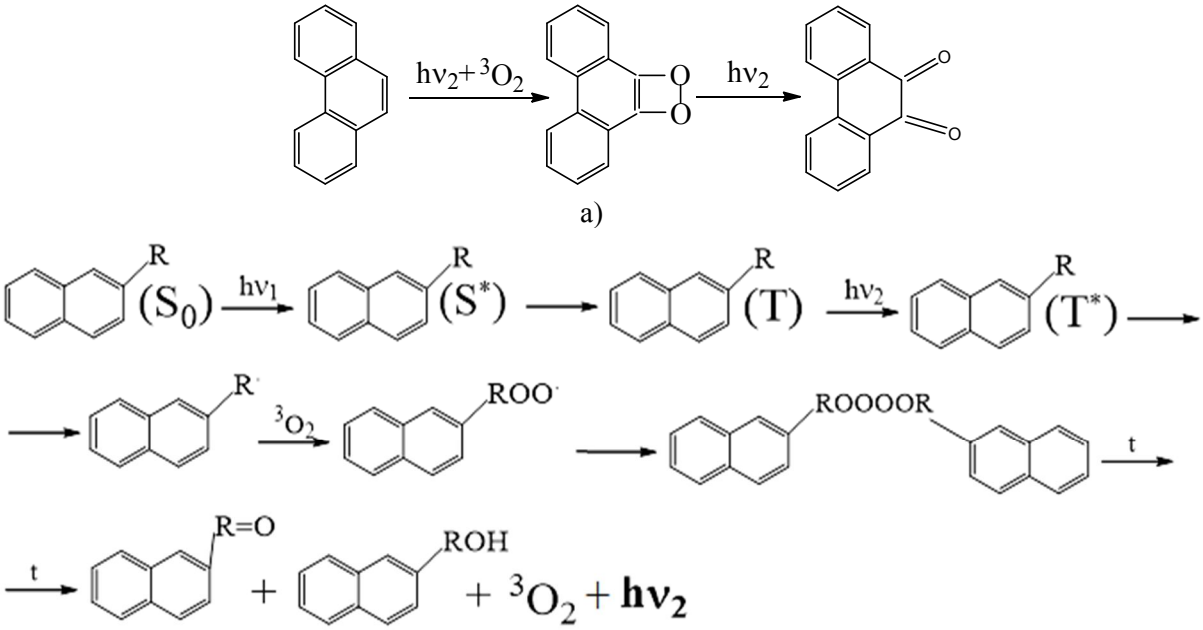


Рис. 3. Схемы образования продуктов фотоокисления: а) остовных- и б) алкил-АУ на примере фенантрена и алкил-нафталиновых углеводородов

В алкил производных АУ сравнительно легко окисляется боковая цепь, причем независимо от ее длины у кольца остается карбоксильная группа.

Данные табл. 3 показывают, что степень ароматичности увеличивается в ряду I → II → IV → III и проходит через максимум для гр. III (Fa = 45%). Эта закономерность наблюдается и в распределении атомов водорода в ароматических структурах ($H_{ar.}$), степени разветвленности парафиновых цепей (J). После фотооблучения наблюдается уменьшение значений H_{ar}. H_{α}, H_{paraf}. Изменение относительного распределения атомов водорода может быть обусловлено фотохимическими превращениями, происходящими во фракциях I-IV АУ.

Таким образом, приведенные выше результаты показывают, что под действием УФ-света происходит фотоокисление фракций АУ, выделенных из нефти. Фотоокисление сопровождается образованием кислородсодержащих продуктов-хинонов, пероксидов, спиртов. При наличии АУ в смесях нафтен-парафиновых углеводородов АУ стимулируют фотохимическое окисление нафтен-парафиновых углеводородов. Окисление последних происходит в результате фотоиндуцирующего действия ароматических углеводородов через продукты их окисления. Механизм образования продуктов окисления АУ под действием УФ излучения в атмосферных условиях может протекать по двум схемам: а) взаимодействием возбужденных под действием УФ излучения АУ с триплетом состоянием (донора) с кислородом воздуха с триплетным состоянием (акцептором) с переходом акцептора в возбужденное состояние и возвращению молекулы донора в основное состояние. Эта энергия может передаваться молекулам кислорода с образованием синглетного кислорода $^1O_2$ [3, 4] и б) через образование супероксид-анион-радикала O_2^- в результате переноса электрона от фотовозбужденной молекулы АУ на молекулярный кислород. В присутствии воды O_2^- может быть протонирован до

сопряженной кислоты – $HOO^{\bullet}$ радикалы, которые могут быть диспропорционированы с образованием перекиси водорода H_2O_2 [5-7] с дальнейшим разложением перекиси водорода с образованием гидроксильного радикала $OH^{\bullet}$.

Реакция между АУ и синглетным кислородом проходит через стадию образования эндопероксида, который затем переходит в хинон. Имеет место также побочная реакция разложения эндопероксида с образованием молекулы АУ и синглетного кислорода. Далее образующийся синглетный кислород окисляет невозбужденные молекулы АУ [8, 9]. Фотоокисление с помощью свободных радикалов было предложено в модельных исследованиях, таких как сенсибилизированное окисление алкилбензолов, гексадекана, пентадекана, нелинейных углеводородов и циклоалканов [10, 11]. Комбинация механизмов фотоокисления, индуцированных синглетным кислородом и свободными радикалами, также была предложена для объяснения продуктов в некоторых исследованиях, таких как фотолиз оксидов тиофена, в которых фотолиз восстанавливает тиофен и удаляет атомарный кислород [12], который затем удаляет водород и образует свободный радикалы.

Англоязычная версия данной статьи опубликована в журнале *Butlerov Communications A* [13].

Литература

[1] R.M. Garrett, I.J. Pickering, C.E. Haith, R.C. Prince. Photo-oxidation of crude oils. *Environmental Science and Technology* **1998**. Vol.32. P.3719-3723.

[2] S.T. Ganjali, B.N. Niknafs, M. Khosravi. Photo-oxidation of crude petroleum maltenic fraction in natural simulated conditions and structural elucidation of photoproducts. *Iranian Journal of Environmental, Health and Science Engineering*. **2007**. Vol.4. P.37-42.

[3] Scott Simonovich,"Physical Organic Photochemistry and Basic Photochemical Transformations", Jan 26th **2011**, [Online] Available: http://www.princeton.edu/chemistry/ macmillan/group-meetings/SPS_Photochemistry.pdf

[4] Jiwen Fan and, Renyi Zhang. Atmospheric Oxidation Mechanism of p-Xylene: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2006**. Vol.110. No.24. P.7728-7737. DOI: 10.1021/jp061735e

[5] Shanshan Pan and Liming Wang. Atmospheric Oxidation Mechanism of m-Xylene Initiated by OH Radical. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2014**. Vol.118. No.45. P.10778-10787. DOI: 10.1021/jp506815v.б

[6] Runrun Wu, Shanshan Pan, Yun Li, and Liming Wang. Atmospheric Oxidation Mechanism of Toluene. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2014**. Vol.118. No.25. P.4533-4547. DOI: 10.1021/jp500077f

[7] Birger Bohn. Formation of Peroxy Radicals from OH−Toluene Adducts and O2. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2001.** Vol.105. No.25. P.6092-6101. DOI: 10.1021/jp0033972

[8] Inseon Suh, Dan Zhang, Renyi Zhang, Luisa T Molina, Mario J Molina. Theoretical study of OH addition reaction to toluene. *Chemical Physics Letters*. **2002**. Vol.364. No.5-6. P.454-462. DOI: 10.1016/S0009-2614(02)01364-7

[9] R. Volkamer, U. Platt, and, K. Wirtz. Primary and Secondary Glyoxal Formation from Aromatics: Experimental Evidence for the Bicycloalkyl−Radical Pathway from Benzene, Toluene, and p-Xylene. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2001**. Vol.105. No.33. P.7865-7874. DOI: 10.1021/jp010152w

[10] Federica Motta, Giovanni Ghigo, and, Glauco Tonachini. Oxidative Degradation of Benzene in the Troposphere. Theoretical Mechanistic Study of the Formation of Unsaturated Dialdehydes and Dialdehyde Epoxides. *The Journal of Physical Chemistry A*. **2002**. Vol.106. No.17. P.4411-4422. DOI: 10.1021/jp015619h

[11] S. Nehr, B. Bohn, H.-P. Dorn, H. Fuchs, R. Häseler, A. Hofzumahaus, X. Li, F. Rohrer, R. Tillmann, and A. Wahner. Atmospheric photochemistry of aromatic hydrocarbons: OH budgets during SAPHIR chamber experiments. *Atmos. Chem. Phys.* **2014**. Vol.14. P.6941-6952. https://doi.org/10.5194/acp-14-6941-2014

[12] N.J. Turro, V. Ramamurthy, J.C. Scaiano. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. *University Science Books, Sausalito*. ISBN 978-1891389252N. **2010**.

[13] S.N. Osmanova, E.H. Ismailov, U.J. Yolchiyeva, and R.A. Jafarova. Photo-oxidation of Isolated from the oil naphthen-paraffinic and aromatic hydrocarbons fractions under atmospheric conditions. *Butlerov Communications A*. **2021**. Vol.1. No.2. Id.7. DOI: 10.37952/ROI-jbc-A/21-1-2-7

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications A
Advances in Organic Chemistry & Technologies

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-A/21-1-2-7
The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-A/21-1-2-7

Photo-oxidation of Isolated from the oil naphthen-paraffinic and aromatic hydrocarbons fractions under atmospheric conditions

Ulviyya J. Yolchiyeva,[1]* **Rena A. Jafarova**,[1] **Sevinj N. Osmanova**,[2+] and **Etibar H. Ismailov**[2]
[1] *Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan National Academy of Sciences. Khojaly Ave., 30. Baku, AZ1025. Azerbaijan.*
[2] *Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, Azerbaijan National Academy of Sciences. H. Javid Ave., 113. Baku, AZ1143. Azerbaijan. E-mail: o.sevinc1985@rambler.ru*

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: photo-oxidation, oil, naphthene-paraffins, aromatic hydrocarbons.

Abstract

Photooxidation of naphthenic-paraffinic (NP) and aromatic hydrocarbon (AH) fractions isolated from Surakhany (Azerbaijan) oil under atmospheric conditions has been investigated. The isolated fractions were characterized by UV, IR, and PMR spectroscopy before and after exposure to UV radiation. It is assumed that in the presence of aromatic hydrocarbons, naphthenic-paraffinic hydrocarbons are oxidized as a result of the photoinductive action of aromatic hydrocarbons through their own oxidation products. The oxidation products of AH under the action of UV radiation under atmospheric conditions can be formed by: a) the interaction of AH (donor) excited under the action of UV radiation with air oxygen (acceptor) with triplet states with the transition of the acceptor to an excited state with the formation of singlet oxygen $^1O_2$ and the return of the molecule donor to the ground state and b) the formation of superoxide anion radical O_2^- as a result of electron transfer from the photoexcited AC molecule to molecular oxygen. In the presence of water, O_2^- can be protonated to conjugate acid – $HOO^\bullet$ radicals, which can be disproportionated to form hydrogen peroxide H_2O_2 with further decomposition of hydrogen peroxide to form a hydroxyl radical $OH^\bullet$. The reaction between AC and singlet oxygen passes through the stage of endoperoxide formation, which then transforms into quinone. There is also a side reaction of decomposition of endoperoxide with the formation of an AH molecule and singlet oxygen. Further, the formed singlet oxygen oxidizes unexcited AH molecules. A mixed mechanism of photooxidation induced by singlet oxygen and free radicals is not excluded.