

# Компонентный состав светлых фракций нефти глубоководного месторождения Гюнешли

**Б.А. Гусейнова, д.х.н.,**

**А.Д. Кулиев, к.х.н.,**

**Б.М. Алиев, к.ф.-м.н.**

Институт нефтехимических процессов

**Ключевые слова:** светлые фракции нефти, глубоководное месторождение Гюнешли, нафено-парафиновые, ароматические, изопренOIDНЫЕ углеводороды, пристан, фитан, хромато-масс-спектрометрия.

DOI.10.37474/0365-8554/2021-11-43-48

e-mail: lab.21@mail.ru

## Dərinsulu Günəşli yatağı neftinin açıq rəngli fraksiyalarının karbohidrogen tərkibi

В.Ә. Hüseynova, k.e.d., A.D. Quliyev, k.e.n., B.M. Əliyev, f.-r.e.n.

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

**Açar sözlər:** neftin açıq rəngli fraksiyaları, dərinsulu Günəşli yatağı, naften-parafin və aromatik karbohidrogenləri, izoprenoidlər, pristan, fitan, xromat-kütlə spektroskopiyası.

Dərinsulu Günəşli yatağından alınan neftin 150–300 °C temperatur intervalında qaynayan fraksiyasının karbohidrogen tərkibi öyrənilmişdir. Yatağın nefti yüngül, azkükürdü, azqatranlı, parafinli (3.7% kütlə bərk parafin) asfaltensiz strukturla xarakterize olunur.

250–300 °C temperaturlu fraksiya maye elütent-adsorbsion xromatografiya üsulu ilə naften-parafin və aromatik karbohidrogenlər qruplarına bölünməsdür. Xromat-kütlə spektroskopiya üsulu ilə naften-parafin karbohidrogenlərinin fərdi karbohidrogen tərkibi və PMR-spektroskopiya üsulu ilə arenlerin qrup-struktur tərkibi öyrənilmişdir.

Naften-parafin karbohidrogenların tərkibində  $C_{13}$ – $C_{15}$  və  $C_{18}$  izoprenoidlər, o cümlədən 0.54% kütlə pristan ( $C_{19}$ ) və fitan ( $C_{20}$ ) biomarkerləri aşkar edilmişdir. Arenların koncentratında nüvələr avəzedicilər şəklində parafin strukturlarıyla zənginləşdirilir.

## Compositional analysis of light oil fractions from deep-water Guneshli field

B.A. Huseynova, Dr. in Ch. Sc., A.D. Guliyev, Cand. in Ch. Sc.,

B.M. Aliyev, Cand. in Phys.-Math. Sc.

Institute for Petrochemical Processes

**Keywords:** light oil fractions, deep-water Guneshli field, naphteno-paraffinic and aromatic hydrocarbons isoprenoids, pristane, phytane, chromato-mass-spectroscopy.

Hydrocarbon composition of the fraction with 150–300 °C boiling point of oil from deep-water Guneshli field has been studied. The oil is characterized with light, oily, low sulphur, low-in-tar, paraffinic structure (3.7 % mass of solid paraffin), without asphaltenes.

The fraction with 250–300 °C boiling point has been divided into naphteno-paraffinic and aromatic hydrocarbon groups using the method of liquid elution-adsorption chromatography. The individual hydrocarbon composition of naphteno-paraffinic hydrocarbons has been studied via chromato-mass-spectroscopy and the structure-group composition of the arenes using PMR-spectroscopy, correspondingly.

Isoprenoid  $C_{13}$ – $C_{15}$  and  $C_{18}$ , as well as 0.54 % mass of pristane biomarkers ( $C_{19}$ ) and phytane ( $C_{20}$ ) biomarkers have been revealed in the composition of naphteno-paraffinic hydrocarbons. The nuclear are enriched in the paraffinic structures in the form of substituent.

Исследование углеводородного состава нефти новых месторождений имеет значение при определении генетического типа нефти и составлении технологической схемы переработ-

ки нефти. Углеводородная структура месторождения Гюнешли (МГ) – одно из крупных месторождений нефти и газа Южно-Каспийского бассейна. В его геологическом строении

Таблица 1

Показатели	Фракция, преломл.выкипания, °C	
	150–250	250–300
Выход фракции, % масс. на нефть	19.4	16.0
Плотность при 20 °C, кг/м³	815.5	835.5
Коэффициент преломления при 20 °C	1.4460	1.4610
Нафтено-парафиновые углеводороды		
Выход, % масс:		
на фракцию	84.5	75.1
на нефть	16.4	12.0
Плотность при 20 °C, кг/м³	790.8	810.4
Коэффициент преломления при 20 °C	1.4335	1.4450
Ароматические углеводороды		
Выход, % масс:		
на фракцию	15.5	24.9
на нефть	3.0	4.0
Плотность при 20 °C, кг/м³	892.2	911.1
Коэффициент преломления при 20 °C	1.4989	1.5025
Отношение нафтено-парафиновых к ароматическим углеводородам	5.5	3.0

принимают участие плиоценовые и антропогенные отложения, т.е. породы, которые отличаются высоким содержанием кварца, хорошей отсортированностью, слабой цементацией, повышенной песчанистостью, имеют высокие коллекторские показатели и соответственно обладают высокой продуктивностью, большими скоплениями нефти [1–3].

Особое значение придается изучению углеводородного состава светлых дистиллятных фракций и вакуумных остатков нефтей [4].

Ранее было проведено сравнительное исследование группового углеводородного состава остатков выкипающих > 450 °C нефтей Азербайджана месторождений Азери, Чыраг и Гюнешли [5]. В частности, для нефти МГ показано, что её высокомолекулярная, тяжелая часть по структурно-групповому составу близка к другим исследованным, т.е. обогащена нафтеновыми углеводородами, ценнейшими соединениями, входящими в состав масел и топлив, обеспечивающих последним высокие эксплуатационные свойства [5].

В статье приведены результаты изучения индивидуального углеводородного состава фракций с выкипаемостью до 300 °C нефти глубоководного МГ.

Компонентный состав светлых фракций нефти глубоководного МГ определяли физико-химическим анализом. Глубина перфорации обсадной колонны скважины при разработке нефти МГ составляла 3855 м. По своему составу изучаемая нефть была легкой, мало-

сернистой, парафинистой (3.7 % масс. твердого парафина), безасфальтеновой.

Фракционированием нефти на 50-градусные фракции (до 450 °C) на аппарате АРН-2 (ГОСТ 11244-85) установлено, что суммарный выход светлых фракций с температурным интервалом выкипания 150–250 °C и 250–300 °C составлял 35.4 % масс на нефть. Указанные фракции были разделены на группы насыщенных нафтено-парафиновых и ароматических углеводородов. Разделение проводили методом жидкостной элюентно-адсорбционной хроматографии (ГОСТ 11244-85), на активированном силикагеле марки КСМ (табл. 1).

Выделенные из фракции 150–250 °C и 250–300 °C концентраты групп нафтено-парафиновых и ароматических углеводородов проанализированы методами хромато-масс спектрометрии и протонно-магнитного резонанса (ПМР) [6]. Хроматографические анализы проводили на хромато-масс-спектрометре GC 7890A с капиллярной колонкой HP-5MS, газ-носитель – гелий, детектор – MS. Идентификацию хроматографических пиков проводили по NIST 65 с помощью компьютера. Структурно-групповой состав концентрата аренов, выделенного из фракции 250–300 °C нефти исследован методом ПМР-спектроскопии. Спектры ПМР были сняты на импульсном спектрометре Фурье фирмы Bruker при рабочей частоте 300.18 МГц в растворах дейтерированного ацетона при комнатной температуре. Относительное содержание протонов структурных

единиц определяли методом интегрирования сигналов спектров ПМР. Для определения структуры алканов и изоалканов использовали методы спектро- и массспектрометрии, а также данные хроматографии на полярных колонках.

Фракция 150–250 °C	Содержание, % масс.	Фракция 150–300 °C		Содержание, % масс.
		Насыщенные углеводороды		
Циклопентан	0.86	Ундекан		0.60
Нонан	1.20	1-метил, 3-пентилциклогексан		0.89
2,6-диметилоктан	1.45	Додекан		3.36
2,3- и 4,5-диметилоктаны	1.43	2,6-диметилундекан		1.15
2-метилнонан	0.95	1-пентил, 4-метилоктексан		1.64
3-метилнонан	0.83	Не идентифицирован		1.30
1,3-диметилциклогексан	1.05	4-метилдодекан		0.85
Декан	5.83	2-метилдодекан		1.18
4-метилдекан	1.98	3-метилдодекан		3.61
Бутилциклогексан	2.09	1- этил, 2-метилциклогексан		0.89
Декалин	1.93	Тридекан		9.22
2-метилдекан	1.44	2-метилундекан		1.63
3-метилдекан	1.40	Гептилциклогексан		2.77
Цис-1- этил, 3- метилциклогексан	1.14	5-метилтридекан		0.80
Ундекан	9.72	4-метилтридекан		1.02
2-метилдекалин	2.02	2-метилтридекан		1.74
4-метилундекан	0.96	Не идентифицирован		2.40
1,2-метилдекалин	1.96	2,6,10-Триметилдодекан		4.07
Амилциклогексан	1.43	Циклотетрадекан		0.79
Неидентифицирован	0.79	Тетрадекан		10.89
2-метил, 3- этилгептан	1.55	2,3,8-триметилдекан		0.98
4-метилундекан	1.10	2,3,7- триметилдекан		0.68
2-метилундекан	1.60	4,4,8,9,10-пентаметилдекагидрофталин		1.21
3-метилундекан	1.00	Не идентифицирован		1.29
2,6-диметилдекалин	1.31	Октилциклогексан		2.60
1-метил, 2-амилциклогексан	1.39	4-метилтетрадекан		0.89
Додекан	10.72	2,6,10-триметилдодекан		5.88
2,6- и 3,6-диметилундекан	3.61	3-метилтетрадекан		1.52
4-метил, амилциклогексан	1.38	4,4,8,9,10-пентаметилдекагидрофталин		1.11
2,6-диметилундекан	1.93	3,5-диметилдодекан		0.83
4-метилдодекан	1.12	Пентадекан		10.56
4,4-дипропилгептан	1.82	Не идентифицирован		0.77
Ароматические углеводороды		Нонилициклогексан		2.85
1,2,3,4- и 1,2,4,5-тетраметилбензолы	9.09	4-метилпентадекан		0.98
Нафталин	8.88	Не идентифицирован		1.27
1-метилнафталин	22.19	4-метилгексадекан		0.54
1- и 2-метилнафталины	14.38	3-метилпентадекан		0.72
1,6-, 1,7- и 2,7-диметилнафталины	14.46	Гексадекан		4.64
2,7-диметилнафталин	18.16	2,6,10-триметилпентадекан		2.60
1,6-диметилнафталин	12.84	Не идентифицирован		0.93
		Гептадекан		1.69
		2,6,10,14-тетраметилпентадекан (пристан)		3.15
		Октацан		0.59
		2,6,10,14-тетраметилгексадекан (фитан)		1.36

Неидентифицированные – это алкан или изоалкан с неопределенной структурой

Таблица 2

Таблица 3

	Содержание % масс на нефть									
	Фракция 150–250 °C					Фракция 250–300 °C				
	Метан	Парафин	Наптено-	Аромати-	Метил-	Метан	Парафин	Наптено-	Аромати-	Метил-
<b>Фракция 150–250 °C</b>										
5	-	-	-	0.14	-	-	0.14	0.14	-	-
8	-	-	-	0.17	-	-	0.17	0.17	-	-
9	0.20	-	0.20	0.19	-	-	0.19	0.39	-	-
10	0.95	1.02	1.97	0.34	0.32	-	0.66	2.63	0.27	0.27
11	1.59	0.79	2.38	0.23	0.65	-	0.88	3.26	-	1.10
12	1.76	0.76	2.52	0.45	0.21	-	0.66	3.18	-	1.36
13	1.52	1.39	2.91	0.20	-	-	0.20	3.11	-	-
14	0.89	0.48	1.37	-	-	-	-	1.37	-	-
15	0.49	0.67	1.16	-	-	-	-	0.16	-	-
16	0.17	-	0.17	-	-	-	-	0.17	-	-
Сумма	7.57	5.11	12.68	1.72	1.18	-	2.90	15.58	0.27	2.73
Неидентифицированные										3.0
										1.29
<b>Фракция 250–300 °C</b>										
9	-	-	-	0.11	-	-	0.11	0.11	-	-
10	-	0.43	0.43	-	-	-	-	0.43	-	-
11	0.07	-	0.07	-	-	-	-	0.07	-	-
12	0.40	0.19	0.59	0.31	-	-	0.31	0.90	-	-
13	1.10	0.58	1.68	0.33	-	-	0.33	2.01	-	-
14	1.31	0.53	1.84	0.31	-	0.09	0.40	2.24	-	-
15	1.27	1.48	2.75	0.47	0.14	-	0.61	3.36	-	-
16	0.56	0.20	0.76	-	-	-	-	0.76	-	-
17	0.20	0.06	0.26	-	-	-	-	0.26	-	-
18	0.07	0.31	0.38	-	-	-	-	0.38	-	-
19	-	0.38	0.38	-	-	-	-	0.38	-	-
20	-	0.16	0.16	-	-	-	-	0.16	-	-
Сумма	4.98	4.32	9.30	1.53	0.14	0.09	1.76	11.06	-	-
Неидентифицированные										0.94

Неидентифицированные – это алкан или изоалкан с неопределенной структурой

групп определяли интегрированием соответствующих полос резонансного поглощения.

Результаты анализа приведены в табл. 2. Содержание углеводородов в концентратах нефти, их распределение по числу углеродных атомов в молекулах представлено в табл. 3.

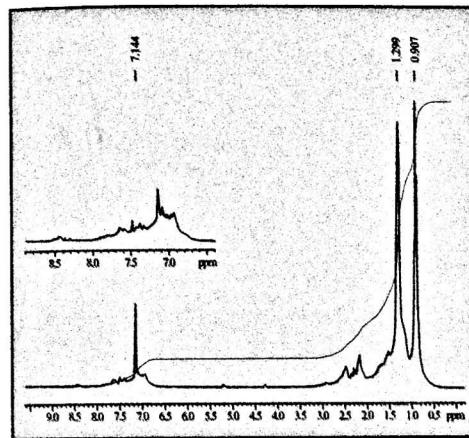
Преобладающим классом в концентрате насыщенных углеводородов являются алканы  $C_9-C_{20}$ , суммарно составляющие 21.98 % его массы на нефть и представленные количеством парафиновых углеводородов нормального строения – 12.55 % масс. и изостроения – 9.43 % масс. Среди идентифицированных парафиновых углеводородов преобладают нормальные алканы с числом углеродных атомов в

молекуле  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{14}$  и  $C_{15}$ . Среди алкановых углеводородов изостроения обнаружены представители изопренойдных углеводородов таких как 2,6-диметилоктан, 2,6-диметилундекан, 2,6,10-триметилдодекан, 2,6,10-триметилпентадекан, 2,6,10,14-тетраметилпентадекан и 2,6,10,14-тетраметилгексадекан, суммарно составляющие на фракцию 150–300 °C 3.09 % масс. (на нефть). Из них 0.54 % масс. приходится на долю биомаркеров: пристан ( $C_{19}$ ) и фитан ( $C_{20}$ ). Соотношение суммарных концентраций идентифицированных метановых (M) и нафтено-углеводородов M:N на фракцию 150–300 °C составляет 9.65. По этому признаку нефть относится к парафи-

новому углеводородному типу.

Среди идентифицированных моноциклических нафтено-углеводородов максимальной концентрацией отличаются, содержащие  $C_{10}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{15}$ , среди бициклических –  $C_{11}$ .

В состав концентрата ароматических углеводородов входят алкилзамещенные бензола и нафталина, в основном представленныеmono- и дизамещенными производными. По концентрации арены во фракции 150–250 °C располагаются в следующий ряд: диметилафталины > метилнафталины > нафталин > тетраметилбензол.



ПМР-спектры ароматических углеводородов, выделенных из фракции 250–300 °C нефти глубоководного месторождения Гюнесли

Исходя из полученного спектра ПМР, были рассчитаны параметры, характеризующие структурные особенности “средних” молекул

ароматических углеводородов по методу из работы [7] (рисунок). Суть метода заключается в следующем: спектры ПМР характеризуются значениями химических сдвигов протонов (расстоянием между резонансными сигналами протонов образца и стандарта). Химический сдвиг зависит от структуры молекул, дает информацию о распределении водорода, связанного с ароматическими циклами, гетероатомами, а также входящего в состав метильных, метilenовых и метиновых групп. Из полученных данных следует: незамещенные протоны составляют в ароматических ядрах –  $H_A = 8.5$  % масс.; в группах  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , связанных с углеродом ароматических ядер  $H_a = 12.4$  % масс.; в нафтено-углеводородных структурах –  $H_{\text{нафтен}} = 10.8$  % масс.; в парафиновых структурах –  $H_{\text{парафин}} = 41.5$  % масс.; в терминальных группах, в  $\gamma$ - и более дальних положениях от ароматических ядер –  $H_\gamma = 26.4$  % масс.; степень ароматичности –  $f_a = 0.32$ ; изопарафиновый индекс  $I = 0.41$ .

Таким образом, изучен индивидуальный состав нафено-парафиновой части фракции 150–300 °C из нефти МГ. Установлено, что основными углеводородами в нефти являются алканы нормального строения, особенно с числом углеродных атомов  $C_{11}-C_{15}$ . Среди углеводородов изостроения обнаружены изопренойдные  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{18}$ , а также биомаркеры пристан  $C_{19}$  и фитан  $C_{20}$  в количестве 0.54 % масс. на нефть. Соотношение концентраций метановых и нафтено-углеводородов M:N составляет 9.65. Ядра ароматических углеводородов фракций 150–300 °C обогащены парафиновыми структурами в виде заместителей [8, 9].

## Список литературы

1. Yusifzadeh K.B. The current state of oil and gas industry and future perspectives // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2016, № 1, с. 10-16.
2. Гусейнова А.Н., Худуева Г.М. Сравнительная характеристика литологического состава и коллекторских свойств пород месторождений Гунешли и Кяпаз // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2016, № 07-08, с. 11-15.
3. Бушнев Д.А., Бурдельная Н.С. Нефти и органическое вещество позднедевонских отложений тимано-печерского бассейна, сопоставление по молекулярным и изотопным данным // Нефтехимия, 2015, т. 55, № 5, с. 775-382.
4. Петров А.А. Углеводороды нефти. – М.: Наука, 1984, 264 с.
5. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Гасанов Г.М., Алиев Б.М. Компонентный состав вакуумных остатков >450 °C нефтей месторождений Азери, Гунешли // Нефтепереработка и нефтехимия, 2015, № 7, с. 13-16.
6. Кириллов А.В., Петров В.В. Использование хроматографического и хромато-масс-спектрометрического метода для анализа бензиновых фракций // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, № 6, с. 19-26.
7. Камыянов В.Ф., Большаков Г.Ф. Определение структурных параметров при структурно-групповом анализе компонентов нефти // Нефтехимия, 1984, т. 24, № 4, с. 450-459.
8. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Алиева Ф.З. Особенности группового и гомологического состава ароматических углеводородов ряда нефтей Азербайджана // Нефтехимия, 2009, т. 49, № 6, с. 466-472.
9. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Кулиев А.Д., Гасanova Г.М. Углеводороды нефти глубоководного месторождения Гунешли // Мир нефтепродуктов, 2016, № 8, с. 26-29.

## References

1. Yusifzadeh Kh.B. The current state of oil and gas industry and future perspectives // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaistvo, 2016, No 1, s. 10-16.
2. Guseynova A.N., Khuduyeva G.M. Sravnitel'naya kharakteristika litologicheskogo sostava i kollektorskikh svoistv rod mestorozhdeniy Guneshli i Kyapaz // Azerbaidzhanskoe neftyanoe khozaistvo, 2016, No 07-08, s. 11-15.
3. Bushnev D.A., Burdel'naya N.S. Nefti i organicheskoe veshchestvo pozdnedevonskikh otlozheniy timano-pech'kogo basseina, sopostavlenie po molekul'yarnym i izotopnym dannym // Neftekhimiya, 2015, t. 55, No 5, s. 775-382.
4. Petrov A.A. Uglevodorody nefti. – M.: Nauka, 1984, 264 s.
5. Samedova F.I., Guseynova B.A., Gasanov G.M., Aliyev B.M. Komponentnyi sostav vakuumnykh ostatkov 450 °C neftej mestorozhdeniy Azeri, Guneshli // Neftepererabotka i neftekhimiya, 2015, No 7, s. 13-16.
6. Kirillov A.V., Petrov V.V. Ispol'zovanie khromatographicheskogo i khromato-mass-spektrometricheskogo metoda analiza benzinovykh fraktsiy // Neftepererabotka i neftekhimiya, 2014, No 6, s. 19-26.
7. Kam'yanyov V.F., Bol'shakov G.F. Opredelenie strukturnykh parametrov pri strukturno-gruppovom analize komponentov nefti // Neftekhimiya, 1984, t. 24, No 4, s. 450-459.
8. Samedova F.I., Guseynova B.A., Aliyeva F.Z. Osobennosti grupпового i gomologicheskogo sostava aromaticheskikh uglevodorodov ryada neftej Azerbaidzhana // Neftekhimiya, 2009, t. 49, No 6, s. 466-472.
9. Samedova F.I., Guseynova B.A., Kuliyev A.D., Gasanova G.M. Uglevodorody nefti glubokovodnogo mestorozhdeniya Guneshli // Mir nefteproudktov, 2016, No 8, s. 26-29.