

UOT665.61.543.(57.642)

Şahdəniz kondensatının qalıq fraksiyasının (>350 °C) komponentlərinin ayrılması və qrup quruluşlarının öyrənilməsi

G.S. Muxtarova, t.e.d.,

B.Ə. Hüseynova, k.e.d.,

N.F. Qafarova

Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Açar sözlər: qaz-kondensat, qalıq fraksiya, qatran, spektral analiz, xarakterik əmsallar, silikagel, polyar, qeyri-polyar, maye xromatografiyası, struktur-qrup analizi, proton-mağnit rezonans, deyterokloroform.

DOI.10.37474/0365-8554/2023-02-52-56

e-mail: lab.21@mail.ru

Выделение компонентов остатка (>350 °C) конденсата Шахдениз и изучение их структурно-группового состава

Г.С. Мухтарова, д.т.н., Б.А. Гусейнова, д.х.н., Н.Ф. Кафарова
Институт нефтехимических процессов

Ключевые слова: газоконденсатный, остаток, смола, спектрометрия, характерные коэффициенты, силикагель, полярные, неполярные, жидкостная хроматография, структурно-групповой анализ, протонный магнитный резонанс, дейтерохлороформ.

Приведены результаты изучения компонентного, структурно-группового состава углеводородов и смолы остаточной фракции >350 °C конденсата месторождения Шахдениз. Остаток разделен на группы насыщенных (нафтен-парафиновые), ароматических углеводородов и смол жидкостно-адсорбционной и элюентно-вытеснительной хроматографией на активированном силикагеле.

Для определения структурно-группового состава отдельных компонентов остатка использованы: спектральный анализ, методика, основанная на сведениях элементного состава, средних молекулярных масс и данных спектроскопии ПМР. Средние молекулярные массы определяли методом криоскопии в нафталине.

Исследования показали, что насыщенные углеводороды, выделенные из остатка, представляют собой сложную смесь изомеров циклического, нормального и изостроения. Алкильная часть средней молекулы составляет 2/3 часть. ~33 % средней молекулы приходится на долю циклопентановых и циклогексановых колец. Ароматические углеводороды остатка характеризуются высоким содержанием алкильных радикалов. Смолы представляют собой сложную смесь моно- и двухблочных молекул, в каждом блоке сконденсированы 5.86 – нафтенных, 2.11 – ароматических колец, имеющих короткие алкильные заместители.

The purification of residual components (>350 °C) of Shahdeniz condensate and the study of their structural-group composition

G.S. Mukhtarova, Dr. in Tech. Sc., B.A. Huseynova, Dr. in Ch. Sc., N.F. Gafarova
Institute for Petrochemical Processes

Keywords: gas-condensate, residue, resin, spectrometry, characteristic coefficient, silica-gel, polar, non-polar, liquid chromatography, structural-group analysis, proton magnetic resonance, deuteriochloroform.

The paper provides the results of the study of component, structural group analysis of the hydrocarbons and the resin of residual fraction of >350 °C condensate from Shahdeniz field. The residue is divided into the groups of saturated (naphthenic-paraffin), aromatic hydrocarbons and the resins of liquid-adsorption and eluent-replacement chromatography on the activated silica-gel.

The spectral analysis, the method based on the data of elemental composition, on the average molecular weight and data of PMR were used to specify the structural group composition of separate components. The average molecular weight was defined via the cryoscopy in naphthalene.

The studies justified that the saturated hydrocarbons derived from the residues are a complicated mixture of cyclic, normal and isomeric structures. The alkyl part of an average molecule is equal to 2/3. ~33 % of an average molecule falls to the share of cyclopentane and cyclohexane rings. The aromatic hydrocarbons of the residue are characterized with high content of alkyl radicals. The resins present a complicated mixture of mono- and two-block molecules, in each block of which 5.86 naphthenic, 2.11 aromatic rings with short alkyl substitutes are condensed.

Sahəsi 140 km² olan Şahdəniz qaz-kondensat yatağı Bakıdan 70 km cənub-şərqdə, Xəzər dənizinin şəfində 50–600 m dərinlikdə yerləşir.

Perspektivli Şahdəniz qaz-kondensat yatağının sahəsinin kəşfiyyatına, xarici tərəfdaşlarla birlikdə 1996-cı ildə başlansa da Alyaskadakı Prudo Bey neft yatağından sonra hələ də BP-nin ən böyük kəşfi hesab olunur.

Azəri, Günəşli, Çıraq məhsuldar dəniz neft yataqları ilə yanaşı Şahdəniz qaz-kondensat karbohidrogen strukturu da Azərbaycan iqtisadiyyatının güclənməsi və inkişafına mühüm töhfələr verməkdədir.

Şahdəniz kondensat yatağından hasilata başlanmasından artıq 11 il ötür. Dərinliyi 6500 m olan ilk quyu 2006-cı ildə istismara verilib.

Bu günə qədər xarici tərəfdaşlarla sazişin Şahdəniz-1 çərçivəsində 11, Şahdəniz-2 çərçivəsində isə 21 quyu qazılıb, bunlardan 19-u hazırda istismardadır. Yataq üzrə maksimum hasilat ildə 10 mlrd. m³ qaz və gündəlik 50 min barrel kondensat təşkil edir.

Məlumdur ki, hər hansı yeni karbohidrogen xammalının səmərəli emalı texnoloji prosesinin yaradılması üçün ilk növbədə onun ayrı-ayrı komponentlərinin qrup-quruluşu öyrənilməlidir. Bu sahədə isə tədqiqatçılar əsas diqqəti daha çox xammalın mürəkkəb tərkibli yüksək temperaturda qaynayan fraksiya komponentlərinin quruluşunun öyrənilməsinə yönəldir [1–3]. Bu məqsədlə də məqalə Şahdəniz kondensatının yüksəkmolekullu (>350 °C) qalıq fraksiyası və qatran birləşmələrinin komponent tərkibi və qrup-quruluşlarının öyrənilməsinə həsr edilib.

Şahdəniz kondensatının APH-2 (ГОСТ 11011-86) aparatında distilləsi zamanı müəyyən edilib ki, açıq rəngli məhsulları (350 °C-dək qaynayan) 76.2 % kütlə təşkil edir, 150–350 °C temperatur intervalında qaynayan fraksiyası kondensata görə 40.3 % doymuş karbohidrogenlərdən 10.2 % aromatik karbohidrogenlərdən ibarətdir [4, 5]. Xəşələrinə görə oxşar Qazaxıstanın Tengiz yatağı yüngül neftindən fərqli olaraq Şahdəniz kondensatından yanaqlar daha çox çıxımla alınır, onlar az kükdürlüdür və ekoloji təhlükəsiz, tərkibində zəhərli merkaptan birləşmələrini saxlamadıqlarından təmizlənmə xərclərinə də ehtiyac yoxdur [6].

(>350 °C)-dən yuxarı temperaturda qaynayan qalıq hissəsinin çıxımı 23.5 % kütlə, tərkibində N – 0.09 %, S – 0.005 %, O – 0.003 % kütlə heteroatomlar saxlayır, molekul kütləsi 432 a.v., empirik formulu – C₃₁H_{51.1}N_{0.03}S_{0.01}O_{0.01}.

(>350 °C) qalığının komponentlərinin qrup-qu-

ruluş tərkibini təyin etmək üçün ilkin olaraq UR-40 cihazında 400–400 sm⁻¹ sahədə, 0.05 sm qalınlığında küvetdən istifadə etməklə spektral analizi aparılıb.

Çəkilmiş spektrlər əsasında > 350 °C qalığının komponentlərinin qrup-quruluş tərkibinin xarakterik əmsalları hesablanıb [7]:

$A_1 = D_{1610}/D_{1465}$ – aromatik və parafin strukturlarının şərti nisbəti	0.2132
$A_2 = D_{1610}/D_{725}$ – aromatik və parafin strukturlarının şərti miqdarı	0.1170
$H_1 = D_{975}/D_{1465}$ – naften və parafin strukturlarının şərti nisbəti	0.1755
$H_2 = D_{725}/D_{1465}$ – naften strukturlarının şərti miqdarı	0.0963
$P_2 = D_{725}/D_{1465}$ – parafin strukturlarının şərti miqdarı	0.5489

Alınan nəticələrdən görünür ki, (>350 °C) qalıqda parafin quruluşlu karbohidrogenlər qatılığına görə üstünlük təşkil edir.

(> 350 °C) qalıqı iriməməli aktiv silikagel (ACK) markalı adsorbent səthində maye xromatografiya üsulu ilə qeyri-polyar və polyar həlledicilər vasitəsilə naften-parafin, aromatik karbohidrogen qruplarına və qatran birləşmələrinə bölünmüşdür.

Şahdəniz kondensatının (> 350 °C) qalıq fraksiyasının ayrı-ayrı komponentlərinin struktur-qrup analizi (SQA), onların element tərkibi, orta molekul kütləsi və proton-mağnit rezonans (PMR) spektrometriya analiz nəticələrinə əsaslanan üsulla müəyyən edilib. Qalıqın yüksəkmolekullu heteroatomlu birləşmələrinin element tərkibi "Perkin Elmer, Mod. 240" analizatorunda, orta molekul kütlələri krioskopik üsulla, maddənin naftalində 0.25 % qatılığında təyin edilib.

(> 350 °C) qalıqından ayrılış müəyyən komponentlərin PMR spektrləri deyterokloroformda məhlul halında BS-487C "Tesla" spektrometrində çəkilmişdir.

Analizlərin nəticələrindən müəyyən edilib ki, qalıqın doymuş karbohidrogenləri normal, izoquruluşlu alkil zəncirlərinin və halqalı izomerlərin qarışığından ibarətdir. Empirik düstura görə ümumi karbonun 2/3-i (67 %) orta molekulun alkil hissəsinin payına düşür (cədvəl 1–3).

Naften-parafin karbohidrogenlərinin orta molekulunda olan ~79 atom hidrogenin ~57-si metilen (H_β), ~22-si metil (H_γ) qruplarının payına düşür.

(>350 °C) qalığının aromatik karbohidrogenlərinin orta molekulaları 0.11 % kütlə azot, 0.11 % kütlə kükdür saxlayır, ümumi 60 sayda hidrogen

Cədvəl 1

Karbonhidrogenlər	Çıxım, % kütlə	Molekul kütləsi a.v.	Miqdar, % kütlə					H/C	Empirik formül	Hidrogen çatışmazlığı (Z)
			C	H	N	S	O (fərqə ghrə)			
Naften-parafin	72.7	579	85.66	13.71	-	-	0.63	1.91	$C_{11.3}H_{18.6}O_{0.23}$	4.0
Aromatik	24.6	468	86.43	13.0	0.11	0.11	0.35	1.79	$C_{31.7}H_{49.2}N_{0.04}S_{0.02}O_{0.10}$	7.2
Qatran	2.7	868	89.45	10.31	0.10	0.11	0.03	1.37	$C_{64.4}H_{88.6}N_{0.06}S_{0.03}O_{0.02}$	40.6

Cədvəl 2

Karbonhidrogenlər	Hidrogen atomlarının payı, % kütlə										Molekulda hidrogenin orta sayı				
	H_A	H_{doy}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}	H_{ar}
Naften-parafin	-	100	-	-	72.1	27.9	-	-	78.6	-	56.7	21.9	-	-	-
Aromatik	8.6	91.4	8.4	-	53.3	29.7	5.1	5.1	55.1	5.1	32.1	17.9	-	-	-
Qatran	8.3	91.7	11.2	-	56.8	23.7	7.4	7.4	81.2	9.9	50.3	21.0	-	-	-

Qeyd: burada H_A – H_{doy} ($H_{doy} = H_{ar} + H_{parafin}$), H_{ar} – aromatik halqalarda, əvəzlənmiş ("benzil"), aromatik halqaların α -vəziyyətindəki radikalarda, naften halqalarda, parafin zəncirlərində və halqalara nəzərən β , γ (terminal) vəziyyətlərdə yerləşən hidrogen atomlarının payı

Molekulun parametrləri	Naften-parafin strukturları	Aromatik strukturlar	Qatran maddələri
X_{ar}	1.67	1.58	1.44
m_a	-	1.82	1.62
Orta molekulda C atomunun sayı			
C_a	-	4.8	16.8
C_{β}	13.6	7.3	40.8
C_{γ}	27.7	21.6	7.5
C_{δ}	13.6	12.1	57.1
C atomunun payı, %			
C_a	-	14.2	26.0
C_{β}	32.9	21.7	62.4
C_{γ}	67.1	64.1	11.6
Halqa tərkibi			
K_a	3.0	2.18	12.91
K_{β}	-	0.32	3.42
K_{doy}	3.0	1.86	9.49
C_a	-	2.6	5.8
C_{β}	34.0	20.3	35.0
C_{γ}	7.3	6.0	7.0
C_{δ}	20.4	15.6	0.5
σ_a	-	0.33	0.44
Molekul blokunun parametrləri			
C^*	-	18.5	39.9
C_{β}^*	-	2.6	10.4
C_{γ}^*	-	4.0	29.4
C_{δ}^*	-	11.9	4.6
C_{ar}^*	-	1.4	3.6
$C_{\beta ar}^*$	-	11.2	21.6
$C_{\gamma ar}^*$	-	3.3	4.3
K_a^*	-	1.2	7.97
K_{β}^*	-	0.18	2.11
K_{doy}^*	-	1.02	5.86
K_{ar}^*	-	0.04	0.05

Qeyd: X_{ar} – aromatik halqaya görə α -vəziyyətdə olan qruplardakı H/C nisbəti; m_a – halqaların sayı; C_a – arenlərdə karbon sayı və ya payı (%-lə), C_{β} – naftenlərdə; C_{γ} – parafinlərdə; C_{δ} – aromatik halqaya bilavasitə bitişik metil və metilen qruplarındakı karbonun sayı; C_{β} – β -vəziyyətindəki CH_2 və CH qruplarında, C_{γ} – aromatik halqaya görə γ -vəziyyətdəki; K_a – halqaların ümumi sayı, K_{β} – arenlərin, K_{γ} – naftenlərin, σ_a – aromatik halqalarda hidrogenin əvəz olunma dərəcəsi

atomlarından yalnız 5.2 %-i aromatik halqaların payına düşür (H_a). Arenlərdə ümumi halqaların sayı 2.18 olmaqla bunun 0.32-si aromatik halqaların (K_a) payına düşür ki, onlarda əvəz olunma dərəcəsi – $\sigma_a = 0.33$ təşkil edir. Arenlərdə struktur vahidinə düşən $K_a^* = 0.18$ -in 0.04-ü heteroatom saxlayan halqadadır. Qatran maddələrin orta molekulunda olan 88.6 sayda hidrogen atomlarının yalnız 7.4-ü aromatik halqalardadır (H_a), əksəriyyəti – 81.2-i doymuş karbonhidrogenlərin (H_{doy}) payına düşür, 21-i metil, 50-i metilen, 9.9-u metin qruplarındadır.

Qatran maddələrinin struktur vahidində halqa-

ların sayı $K^* = 7.97$ -dir, onlar mono- və ikibloklı molekulaların mürəkkəb qarışığı ($m_a = 1.62$) olmaqla hər blokda $K_{doy}^* = 5.86$ – naften və $K_a^* = 2.11$ aromatik halqası var və 0.05 sayda aromatik halqa heteroatomludur (K_{ar}^* , het), bu da kondensat qalıqının daha çox doymuş tərkibli olmasını göstərir.

Qatranın parafin quruluşlu struktur vahidi 4.6 karbon atomundan ibarət olmaqla onun $K_{\gamma}^* = 4.3$ -ü metil qruplarının payına düşür ki, bu da digər dəniz neftlərinə oxşar olaraq Şahdəniz qatranının orta molekulunda qısa alkil əvəzədicilərinin olmasını göstərir.

Bələklilik, əldə edilmiş nəticələrin analizləri ilə müəyyən edilmişdir ki, xam Şahdəniz kondensatının tərkibində 9.2 % kütlə bərk parafinlərin olması ilə əlaqədar ondan alınan (>350 °C) qalığı da parafin əsəslidir. Qalığın ayrı-ayrı komponentləri: arenlərin 1/2-i, naften-parafin karbohidrogen və

qatran maddələrinin 2/3-i alifatik strukturlardan ibarətdir.

Azərbaycanın digər yataq neft və qaz kondensatları kimi Şahdəniz kondensatı da yetişmə dərəcəsinə görə cavan karbohidrogen strukturudur (≈2–10 mln. il) [8, 9].

Ədəbiyyat siyahısı

1. Ахметов С.А. Лекции по технологии глубокой переработки нефти в моторные топлива: учеб. пособие. – СПб.: Недра, 2007, 312 с.
2. Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Будущее глубокой переработки нефти: сделано в России // The Chemical Journal, 2009, № 9, с. 34-39.
3. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Гасанова Г.М., Алиев Б.М. Компонентный состав вакуумных остатков (>450 °C) нефтей месторождений Азери, Гюнешли // Нефтепереработка и нефтехимия, 2015, № 7, с. 13-16.
4. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Алиева Ф.З. Компонентный состав конденсата месторождения Шахдениз // Материалы V Международной конференции "Химия нефти и газа", Томск, 22-26 сентября 2003 г., ИХН СО РАН, с. 181.
5. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А. Азербайджанские нефти новых месторождений и их гетероатомные соединения. – Баку: Элм, 2009, 324 с.
6. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Абдуллаева Ю.А. Нефти перспективных месторождений Каспия и Прикаспия // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2004, № 2, с. 33-36.
7. Стрельников Е.Б., Серебrenникова О.В., Мецержкова Е.Л. Классификация нефтей Западной Сибири по данным ИК-спектроскопии // Материалы VI Международной конференции "Химия нефти и газа", Томск, 5-9 сентября 2006 г., ИХН СО РАН, с. 95-97.
8. Камьянов В.Ф. Основы химии нефти: учеб. пособие, Томск, 1981, ч. I. – Томск: Изд-во ТГУ, 1981, 132 с.
9. Самедова Ф.И., Гусейнова Б.А., Кулиев А.Д., Гасанова Г.М., Рухуллаева С.У. Углеводороды нефти глубоководного месторождения Гюнешли // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2016, № 8, с. 26-29.

References

1. Akhmetov S.A. Leksii po tekhnologii glubokoy pererabotki nefiti v motornye topliva: uchebnoye posobiye. – SPb.: Nedra, 2007, 312 s.
2. Kadiyev Kh.M., Khadzhiyev S.N. Budushcheye glubokoy pererabotki nefiti: sdelayo v Rossii // The Chemical Journal, 2009, No 9, s. 34-39.
3. Samedova F.I., Guseynova B.A., Gasanova G.M., Aliyev B.M. Komponentnyy sostav vakuumnykh ostatkov (>450 °C) neftey mestorozhdeniy Azeri, Guneshli // Neftepererabotka i neftekhimiya, 2015, No 7, s. 13-16.
4. Samedova F.I., Guseynova B.A., Aliyeva F.Z. Komponentnyy sostav kondensata mestorozhdeniya Shakhdeniz // Materialy V Mezhdunarodnoy konferentsii "Khimiya nefiti i gaza". – Tomsk, 22-26 sentyabrya 2003 g., IKHN SO RAN, s. 181.
5. Samedova F.I., Guseynova B.A. Azerbaydzhanskiye nefiti novykh mestorozhdeniy i ikh geteroatomnyye soyedineniya. – Baku: "Elm", 2009, 324 s.
6. Samedova F.I., Guseynova B.A., Abdullayeva Yu.A. Nefti perspektivnykh mestorozhdeniy Kaspiya i Prikaspiya // Azerbaydzhanskoye neftyanoye khozyaystvo, 2004, No 2, s. 33-36.
7. Strel'nikov Ye.B., Serebrennikova O.V., Meshcheryakova Ye.L. Klassifikatsiya neftey Zapadnoy Sibiri po dannym IK-spektrometrii // Materialy VI Mezhdunarodnoy konferentsii "Khimiya nefiti i gaza", Tomsk, 5-9 sentyabrya 2006 g., IKHN SO RAN, s. 95-97.
8. Kam'yanov V.F. Osnovy khimii nefiti: ucheb. posobiye, Tomsk, 1981, ch. I. – Tomsk: Izd-vo TGU, 1981, 132 s.
9. Samedova F.I., Guseynova B.A., Kuliyeu A.D., Gasanova G.M., Rukhullayeva S.U. Uglevodorody nefiti glubokovodnogo mestorozhdeniya Guneshli // Mir nefteproduktov. Vestnik neftyanykh kompaniy, 2016, No 8, s. 26-29.