

# **МНОГОМЕРНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА СОСТАВА И СВОЙСТВ НЕФТЕГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ФЛЮИДОВ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*В.М. Филатов, Р.З. Сафиева, Р.З. Сюняев  
(Российский государственный университет нефти и газа  
имени И.М. Губкина), Е.Б. Григорьев ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)*

На газоконденсатных месторождениях, особенно на поздней стадии эксплуатации, часто возникает проблема поступления нефтяной оторочки в добываемый флюид. В связи с этим происходит утяжеление фракционного состава добываемого газоконденсатного флюида, что отрицательно влияет на технологические показатели его последующей переработки. Вместе с парафинами нефти в газоконденсат также попадают конденсированные полиароматические углеводороды, смолы, асфальтены, вода и механические примеси, что негативно сказывается на его качестве. Для принятия соответствующих мер по предотвращению поступления нефтяной оторочки в газоконденсат необходим постоянный мониторинг процесса его добычи.

Для решения прикладной задачи разработки точных методов анализа нефтегазоконденсатных смесей требуется применение аналитического подхода к исследованию данной проблемы с пониманием системы как единого целого. В статье профессора Гордадзе Г.Н. [1] поставлена и решена задача оценки приближения нефтяной оторочки к газоконденсатной залежи с помощью метода капиллярной газожидкостной хроматографии. Авторами показана необходимость заблаговременного и оперативного контроля режимов работ скважин и в целом процесса разработки месторождения, для того чтобы как можно дольше не допускать прорыв нефти и воды в газоносные пласты.

Система как единое целое включает подмножество компонентов, состав и свойства которых могут изменяться и влиять на точность результатов исследования. Показано, что есть определенный эффект влияния природы ассоциативных компонентов на изменение физико-химических свойств углеводородных сред при использовании рефрактометрической и фотометрической методик анализа [2, 3]. Авторами продемонстрировано, что для данных оптических методов влияние при малых концентрациях ассоциативных компонентов в системе на точность результатов анализа более значительно, чем при больших концентрациях. Отмечены некоторые сложности применения рассмотренных авторами методик для исследования углеводородных систем с низкой концентрацией компонентов, склонных к агрегации.

В работе норвежских исследователей продемонстрировано влияние изменения состава системы и внешних условий на агрегацию ассоциативных компонентов в углеводородных системах на примере сырых нефтей. Показана возможность предсказания точек начала агрегации ассоциативных компонентов с помощью инфракрасной спектроскопии в ближней области при различных термобарических условиях [4].

На данный момент для контроля содержания нефти в нефтегазоконденсатном флюиде применяются две методики – рефрактометрическая [5] и фотометрическая [6, 7].

Принцип анализа рефрактометрического метода состоит в определении количества вещества по величине показателя преломления луча света на границе раздела двух сред. Рефрактометрическая методика основана на определении массовой доли нефти по градуировочному графику, построенному на основе результатов измерений показателя преломления стабильного газового конденсата, нефти и нефтегазоконденсатной смеси [5].

Принцип анализа фотометрического (колориметрического) метода состоит в количественном определении степени поглощения веществом света при определенной длине волны  $\lambda$  [6, 7, 8]. Фотометрическая методика основана на определении массовой доли нефти по градуировочному графику, построенному на основе результатов измерений оптической плотности стабильного газового конденсата, нефти и нефтегазоконденсатной смеси.

В основе многомерного метода БИК-анализа лежит закон Бугера-Ламберта-Бера, выполняющийся для множества точек спектральной кривой, измеренной для отдельного образца путем воздействия ИК-излучения в заданном диапазоне длин волн на молекулы последнего. Методика инфракрасной спектроскопии в ближней области основана на сопоставлении и установлении связи между спектральными и референтными данными путем математической обработки с целью построения градуировочной модели для предсказания состава и свойств неизвестных образцов. К главным преимуществам БИК-спектроскопии относятся высокая чувствительность измерительных фотодетекторов, более низкая стоимость материалов, необходимых для проведения измерений с помощью кюветы и оптоволоконных датчиков, а также меньшая чувствительность к воде (для анализа образцов, содержащих воду), возможность одновременного он-лайн мониторинга до 50 объектов, не требуется пробоподготовка [9, 10].

Объектами исследования являются исходные нефти и газоконденсаты и модельные газоконденсатные смеси Уренгойского и Ен-Яхинского месторождений (таблица).

Характеристика образцов

| Месторождение | Нефть                        |                                   | Газоконденсат (ГК)           |                                   |
|---------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|
|               | плотность, кг/м <sup>3</sup> | показатель преломления $n_D^{20}$ | плотность, кг/м <sup>3</sup> | показатель преломления $n_D^{20}$ |
| Уренгойское   | 818,0                        | 1,4567                            | 749,2                        | 1,4180                            |
| Ен-Яхинское   | 848,8                        | 1,4370                            | 759,5                        | 1,4241                            |

Для исследований было приготовлено по 38 модельных смесей для каждого месторождения соответственно, из которых 24 образца составляли основу для градуировочной модели, а 14 образцов вошли в тестовый набор для проверки исходной модели. Нефтегазоконденсатные смеси были приготовлены в кюветах объемом 1000 мкл при помощи микродозаторов на 10 и 1000 мкл. Для оценки точности методик использована среднеквадратическая ошибка перекрестной проверки – root mean square error of cross validation (RMSECV) и среднеквадратическая ошибка предсказания – root mean square error of prediction (RMSEP), а также коэффициент корреляции  $R^2$  [11]:

$$\text{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (y_i - \bar{y}_i)^2}{M-1}}, \quad (1)$$

где  $Y_i$  – значение определяемого параметра для  $i$ -го образца сравнения;  $\hat{Y}_i$  – предсказанное значение параметра для  $i$ -го образца сравнения;  $M$  – количество образцов;

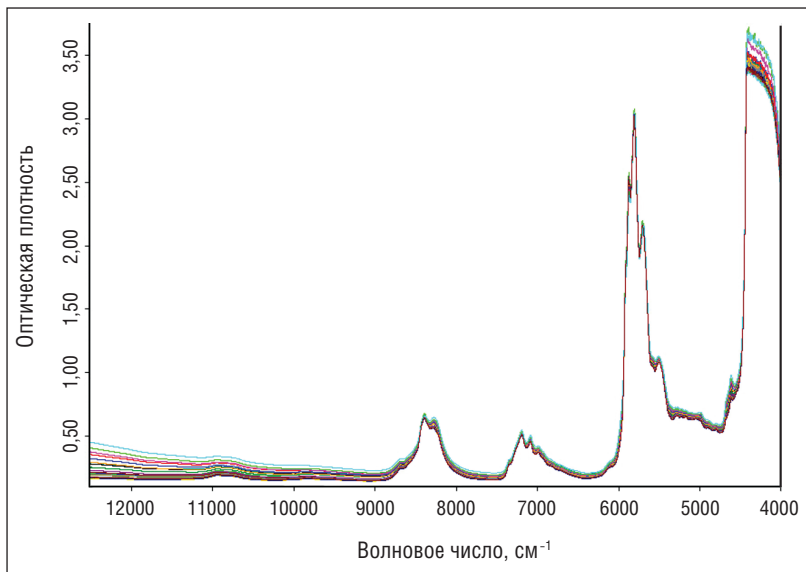
$$\text{RMSEP} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (y_i - \bar{y}_i)^2}{M-1}}, \quad (2)$$

где  $Y_i$  – значение определяемого параметра для  $i$ -го тестового образца;  $\hat{Y}_i$  – предсказанное значение параметра для  $i$ -го тестового образца;  $M$  – количество образцов.

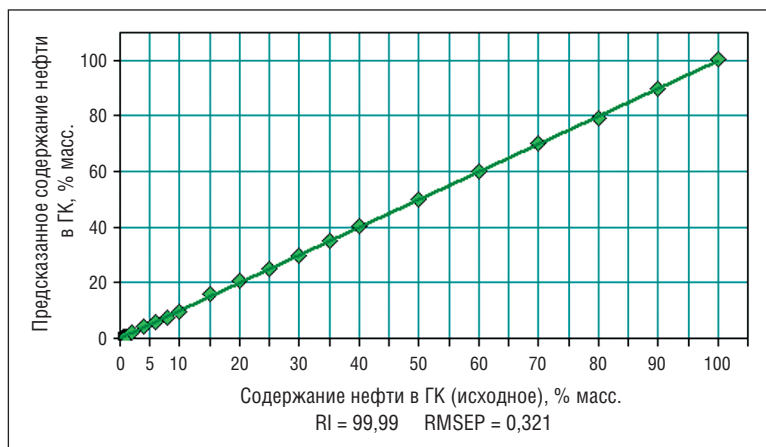
Исследования модельных нефтегазоконденсатных смесей Уренгойского и Ен-Яхинского месторождений проводились путем спектральных измерений на БИК-анализаторе Bruker Optics MPA [11]. Спектры поглощения образцов измерены в диапазоне 3500–12500  $\text{см}^{-1}$  в кюветном отделении с длиной оптического пути 8 мм при разрешении 2  $\text{см}^{-1}$  (число параллельных определений – 3). Для построения оптимальных градуировочных моделей выбрано пять отдельных рабочих областей БИК-спектра, включающих характерные полосы поглощения групп нефтяных углеводородов (рис. 1).

Математическая обработка спектров и референтных данных проведена в программе OPUS 6.0. В результате получены работоспособные градуировочные модели по предсказанию концентрации нефти в газоконденсате (рис. 2, 3). Стандартная ошибка перекрестной проверки RMSECV для градуировочной модели Уренгойского и Ен-Яхинского месторождений составила 0,321 и 0,175 % масс., а среднеквадратическая ошибка предсказания RMSEP – 0,43 и 0,36 % масс. соответственно.

Эффективность математической обработки насыщенных информацией многомерных данных, а также точность и скорость метода БИК-анализа в несколько раз выше, чем для одномерного рефрактометрического и фотометрического методов, что делает метод БИК-анализа более перспективным для анализа нефтегазоконденсатных смесей.



**Рис. 1. Выбранные для математической обработки спектральные области 24 образцов нефтегазоконденсатных смесей Уренгойского месторождения**



**Рис. 2. Градуировочная модель для определения содержания нефти в ГК Уренгойского месторождения**

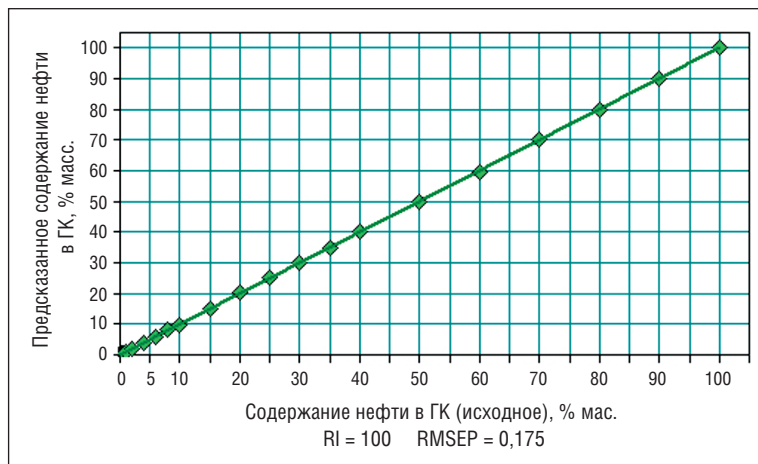


Рис. 3. Градуировочная модель для определения содержания нефти в ГК Ен-Яхинского месторождения

## Список литературы

1. Гордадзе Г.Н. Закономерности и прикладное значение изменения углеводородного состава конденсатов при разработке месторождений / Г.Н. Гордадзе, В.А. Чахмахчев // Геология нефти и газа / – 1994. – № 4. – С.19–22.
2. Лосев А.П. Влияние образования молекулярных наноагрегатов на надежность хемометрии газоконденсатов и продуктов переработки / А.П. Лосев. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2007. – 15 с.
3. Евдокимов И.Н. Применимость рефрактометрических методов для анализа ассоциативных углеводородных сред / И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев. – М. – 2007. – 18 с.
4. Aske Narve. Asphaltene Aggregation from Crude Oils and Model Systems Studied by High-Pressure NIR Spectroscopy / Narve Aske, Harald Kallevik, Einar Eng Johnsen and oth. // Energy & Fuels. – 2002. – № 16. – P. 1287–1295.
5. Свидетельство об аттестации МВИ: № 42-06; 14.09.2006 г. – М.: ВНИИГАЗ.
6. Методика выполнения измерения массовой концентрации нефти в продукции газоконденсатных скважин УГКМ. – Н. Уренгой, 2000. – 11 с.

7. Отчет о результатах исследовательской работы по определению массовой концентрации нефти в продукции газоконденсатных скважин УГКМ фотометрическим методом. – Н. Уренгой: филиал «Уренгойгазпром», НТЦ отдел физико-химических исследований, 2001. – 58 с.

8. *Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2003. – 683 с.

9. *Казанина Л.А.* Применение инфракрасной, ультрафиолетовой и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л.А. Казанина, Н.Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971.

10. *Иванова Л.В.* ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т. 13. – № 4. – С. 869–874.

11. [http://www.chemometrics.ru/articles/chemometrics\\_review.pdf](http://www.chemometrics.ru/articles/chemometrics_review.pdf)

12. <http://www.brukeroptics.com/mpa.html>