

УДК 543.42:543.544.45: 665.61: 665.7:543

ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗ СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕФТЯНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ БИК-СПЕКТРОСКОПИИ



Р.З. Сафиева, профессор кафедры органической химии и химии нефти, д-р техн. наук, член-корреспондент РАЕН

Р.З. Сюняев, профессор кафедры физики, д-р техн. наук, академик РАЕН

Е.Н. Абанина, доцент кафедры органической химии и химии нефти, канд. хим. наук

В.М. Филатов, аспирант

Р.М. Балабин, аспирант, имеет многочисленные награды и гранты

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина

safieva.ravilya@gmail.com

Показаны преимущества БИК-спектроскопии для реализации хеометрических методов экспресс-анализа показателей качества и состава нефтегазовых систем; приведены результаты построения эффективных градуировочных моделей, лежащих в основе организации мониторинга показателей качества и состава в режиме реального времени для ряда нефтяных объектов.

Ключевые слова: БИК-спектроскопия, хеометрика, оптические многомерные измерения, референтные данные, градуировочные модели, многомерный анализ данных, нефтегазовые системы.

The advances of NIR-spectroscopy and chemometrical approach are shown for creation of express-methods of analysis for oil-gas systems; some own results of creation of calibration models for different type of oils and oilproducts are presented.

Key words: NIR-spectroscopy, chemometrics, optical multivariate and reference data, calibration models, multivariate analysis data, oil-gas systems.

Одним из эффективных рабочих инструментов анализа и изучения состава и свойств нефтей и нефтепродуктов являются оптические измерения в ультрафиолетовой, видимой, инфракрасной (ближней и средней) областях электромагнитного спектра.

С помощью оптических измерений можно получить необходимую информацию для решения разнообразного класса исследовательских задач в области физико-химии нефти, а именно: определения группового состава нефти и ее фракций [1]; измерения величины адсорбции поглощающих компонентов нефти на твердых поверхностях, имитирующих породу или металлическую поверхность [2]; исследования структурных фазовых переходов в асфальтеносодержащих дисперсиях [3]; определения точки начала агрегации асфальтенов [4] и т.д. Классические оптические методы контроля пластовых флюидов давно описаны в отечественной литературе [5]; в недавно вышедшей монографии [6] критически рассмотрены извест-

ные оптические методы и даны разъяснения относительно причин нелинейного поведения оптически малопрозрачных нефтяных дисперсных систем. В частности, оптические методы исследования пластовых флюидов позволяют решать геолого-промысловые задачи и контролировать процессы, сопровождающие перемещение флюидов по пласту и их извлечение на поверхность. Серьезным достижением следует считать разработанную для контроля качества пластовых флюидов фирмой Schlumberger технологию Downhole Fluid Analysis, основанную на применении скважинного БИК-анализатора с двумя модулями пробоотбора и позволяющую определять в режиме реального времени такой важный показатель скважинной продукции как соотношение газа, нефти и воды в ней [7].

В центре внимания данной статьи находится вопрос об использовании ИК-спектроскопии для разработки хеометрических экспресс-методов анализа показателей качества и состава нефтегазовых систем.

Отдельно отметим роль оптических методов для построения традиционных одномерных градуировочных моделей на основе одномерного набора оптических и референтных данных, имеющих важное значение для количественного анализа содержания основного вещества в полупродукте (и готовом продукте) и лежащих в основе организации соответствующего аналитического контроля в технологическом процессе. Следует отметить, что о применении хеометрических методов многомерного анализа данных (МАД) и математической обработке совокупности референтных и оптических данных для построения градуировочных моделей при анализе нефтегазовых систем в отечественной периодике практически нет информации за исключением нескольких работ, выполненных, в том числе, и нашей группой за последние годы [8–15]. Получившие развитие за рубежом хеометрические методы экспресс-анализа показателей качества и состава нефтяных систем в ходе технологических процессов практически не



Рис. 1. Схема, иллюстрирующая связь «спектр-свойство»

реализованы в российской лабораторной практике и нефтяной отрасли.

Хемометрика как наука о способах математической обработки многомерных данных, в том числе химических, появилась около 40 лет тому назад. Согласно определению Д. Массарта (D. Massart), хемометрика — это химическая дисциплина, применяющая математические, статистические и иные методы, основанные на формальной логике, для построения (или отбора) оптимальных методов измерения, а также для извлечения наиболее важной информации из экспериментальных данных. Непрерывный прогресс совершенствования возможностей ИК-оборудования связан с разработкой новых более точных методов математической обработки данных. Наиболее распространены линейные методы: множественная линейная регрессия (MLR), регрессия на главные компоненты (PCR), линейная регрессия дробных наименьших квадратов (PLS) и нелинейные: полиномиальная регрессия дробных наименьших квадратов (Poly-PLS), сплайн-регрессия дробных наименьших квадратов (Spline-PLS) и искусственные нейронные сети (ANN). Нелинейная обработка многомерных данных превосходит по точности линейную обработку. Нами показано, что по возрастанию точности и эффективности обработки данных при анализе дистиллятных фракций нефти эти методы располагаются в следующем порядке [11]: $MLR < PCR < PLS < Spline-PLS < Poly-PLS < ANN$. Так, более совершенные методы обработки данных Spline-PLS и Poly-PLS являются нелинейной разновидностью менее совершенного линейного метода PLS.

Бурному развитию хемометрики как междисциплинарной области науки способствовало появление и взрывной прогресс быстродействующей вычислительной техники, ставшей повсеместно доступной ученым и инженерам, что позволило воплотить многие сложные алгоритмы обработки многомерных данных.

Важность развития хемометрических методов анализа нефтегазовой продукции связана с тем, что традиционные аналитические методы, требующие больших затрат труда, времени, уникального оборудова-

ния, дорогостоящих реактивов, могут быть заменены на косвенные хемометрические экспресс-методы, гораздо более быстрые и дешевые.

Следует учесть также следующие обстоятельства. В связи с необходимостью интенсификации технологий up-stream, особенно на поздней стадии эксплуатации месторождений, путем применения химических реагентов, и сложностями, возникающими вследствие этого при промышленной подготовке и переработке нефтяного сырья, а также экологическими ограничениями, требования к качеству нефтегазовой продукции постоянно ужесточаются.

Введение в РФ закона о техническом регулировании в отношении нефтепродуктов также предполагает решение актуальной проблемы организации экспресс-контроля показателей качества и состава нефти и продуктов ее переработки в технологиях down-stream.

Для контроля показателей качества сырья и получаемой из него продукции используют стандартные (референтные) лабораторные методы анализа. Широкомасштабная реализация стандартных методов анализа требует больших затрат труда и времени, а также широкого по численности узкоспециализированного и квалифицированного рабочего персонала. В то же время для организации поточного экспресс-анализа показателей качества нефтяной продукции возможно применение современных хемометрических методов многомерного анализа, основанных на математической обработке представительного массива референтных и спектральных данных.

Основным объектом, с которым работает хемометрика, является набор химических данных. Данные классифицируются на одномерные и многомерные, соответственно различают одномерный и многомерный хемометрический анализ [16].

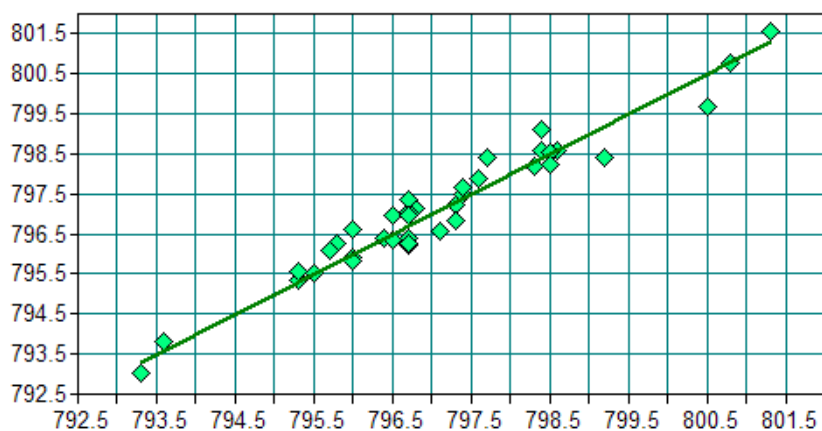
Одномерные данные получают измерением значения для одного и более образцов при одном неизменяемом параметре, например, измерением значения оптической плотности образцов при определенной длине волны на монохроматическом фотометре.

Многомерные данные — это набор значений для одного или более образцов, измеренных при множестве параметров. Их можно получить, например, измерением (j) оптических плотностей поглощения одного и более образцов (i) при (j) длинах волн на ИК-спектрометре. В набор значений таких многомерных данных может входить, в частности, концентрация определенного компонента в образце. Соответственно, каждый образец имеет определенные свойства, зависящие от состава, и наоборот (Ia, Ib). Установление взаимосвязи «состав-спектр» (IIa, IIb) позволяет получить необходимую взаимосвязь «спектр-свойство» (IIIa, IIIb) для каждого образца (рис. 1).

Взаимосвязь «состав-свойство» определяется референтными данными образца, обычно измеряемыми рутинными стандартными методами, в то время как взаимосвязь «состав-спектр» для каждой точки спектра, измеренной при определенной длине волны, находится в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера. Концентрация каждого компонента проявляется на спектре как изменения оптической плотности в определенном диапазоне длин волн, образующие характерные колебательные частоты спектра. Таким образом, взаимосвязь «спектр-свойство» определена характерными колебательными частотами компонентов, входящих в состав образца.

Основной задачей математических методов обработки данных является сопоставление выявленной полезной информации спектра и информации референтного анализа. Визуализацией такого сопоставления данных является градуировочная модель, построенная, например, для определения плотности дизельных топлив (рис. 2).

В основе ИК-спектроскопии в средней и ближней областях лежит взаимодействие ИК-излучения с молекулами и частицами образца, измерения спектров пропускания, поглощения, отражения в соответствующей области длин волн (для ИК 25000–2500 нм, а для БИК 2500–800 нм) и математическая обработка спектров с целью получения градуировочных моделей предсказания. Масштабному внедрению ИК-спектроскопии в промышленность способствует простота и быстрота измерений, компактное и относительно недорогое оборудование, высокая точность и воспроизводимость полученных результатов. В силу ряда преимуществ (высокая чувствительность фотодетекторов, возможность использовать большую длину оптического пути, чем при ИК-анализе) и дешевизны измерительного оборудования БИК-спектроскопия более доступна. Метод

Предсказание - Истинный / Плотность при 20 °С [кг/м³] / Перекрестная

Ранг: 9 RI = 94.32 RMSECV = 0.391 Смещение: -0.0229 RPD: 4.2
Validation No 2 + Плотность ДТ.q2

Рис. 2. Градуировочная модель для определения плотности дизельного топлива (33 образца, MPA Bruker, 4000-12500 см⁻¹)

БИК экспресс-анализа позволяет сократить не только время измерения от 1–5 ч до 0,5–2 сек, но и численность рабочего персонала до 1–2 человек. В последние годы за рубежом происходит активное внедрение БИК-спектроскопии для мониторинга качества сырья и продукции технологий up-stream и down-stream, обзор которых представлен в работе [17]. Этому способствуют широкие возможности on-line контроля с помощью относительно дешевых оптоволоконных датчиков БИК-оборудования.

Сегодня для измерений методом БИК-спектроскопии применяют ИК-Фурье и дисперсионные спектрометры. Еще недавно дисперсионные спектрометры были более быстрыми, чем большинство ИК-Фурье спектрометров, тогда как в настоящее время в новых моделях ИК-Фурье спектрометров время измерения сократилось в значительной степени. Однако при этом воспроизводимость результатов, полученных с использованием дисперсионных спектрометров, всегда была и остается ниже по сравнению с ИК-Фурье-анализаторами. Это связано с применением дифракционных решеток или призм с узкими входными щелями для контроля разрешения в дисперсионных спектрометрах, тогда как в ИК-Фурье-спектрометрах используется интерферометр Майкельсона, который состоит из неподвижного, подвижного и полупрозрачного (светоделителя) зеркал и позволяет пропускать значительно больший световой поток. Поэтому разрешение, соотношение сигнал/шум у ИК-Фурье спектрометров выше, чем дисперсионных.

Таким образом, ИК-Фурье спектроскопия имеет значительные преимущества по сравнению с дисперсионной спектроскопией, что существенно расширяет области применения

БИК-технологий. На российском рынке представлен широкий выбор БИК-анализаторов зарубежных производителей [19], в то время как из отечественных ИК-Фурье БИК-анализаторов хорошо известен прибор «ИнфРАЛЮМ ФТ-10» (фирма «Люмэкс»). Однако данный прибор уступает зарубежным аналогам, в том числе и по такому важному параметру как ширина БИК-диапазона, поэтому перед производителями отечественных приборов стоит задача создания БИК-анализатора с источниками и приемниками БИК-излучения расширенного диапазона и оснащенного опто-волоконными датчиками.

Итак, главными предпосылками для разработки экспресс-методов контроля качества нефтяных систем с применением инфракрасной спектроскопии в ближней области являются: возможность автоматизации процесса контроля качества нефтяных систем в технологиях up-stream и down-stream и организации мониторинга состава и свойств нефтяных систем в реальном времени; высокая эффективность и сопоставимая точность быстрого метода БИК-анализа со стандартными рутинными лабораторными методами анализа.

Нами предложен методический подход для контроля состава и качества дистиллятных топлив нефтяного и газоконденсатного происхождения, нефтегазоконденсатного флюида, нефтей и водонефтяных эмульсий с применением спектроскопии в ближней инфракрасной области. Продемонстрировано применение БИК-анализа для классификации бензинов [11, 12, 15]. Для исследований было взято три набора образцов А, В, С в количестве 150, 117 и 115 мл, представляющие собой прямогонные бензины, бензиновые фракции различных каталитических процессов и товар-

ные бензины. Основным параметром классификации бензинов является октановое число (ОЧ). Спектры измерены на БИК-спектрометре ИнфРАЛЮМ ФТ-10 и математически обработаны в MATLAB 7.4. Для классификации спектральных данных использованы методы линейного дискриминантного анализа (LDA), формального независимого моделирования аналогий классов (SIMCA) и многоуровневого перцептрона (MLP). Выявлено, что MLP-метод анализа является более точным.

Аналогичным образом [13] с использованием того же оборудования и методов математической обработки, что и для бензинов, проведена классификация моторных масел по базовому компоненту и кинематической вязкости. Получены работоспособные градуировочные модели.

Спектры образцов дистиллятных топлив нефтяного и газоконденсатного происхождения, нефтегазоконденсатного флюида, нефтей и водонефтяных эмульсий измерены с помощью кюветного отделения и оптоволоконных датчиков на БИК-спектрометре фирмы Bruker «Bruker Optics MPA». С целью выбора соответствующих диапазонов спектра, используемых при построении оптимальной градуировочной модели для нефтей, и исключения факторов, вызывающих светорассеяние, исследовано влияние концентрации САВ и воды на спектральные данные. Построены работоспособные градуировочные модели в программе OPUS 6.0 по некоторым показателям качества нефтей и дистиллятных нефтепродуктов. Разработан новый методический подход по сравнению с ранее известными методиками для определения содержания нефти в нефтегазоконденсатных смесях и определения концентрации воды в водонефтяных эмульсиях. Высокая точность полученных градуировочных моделей и сокращение времени одного измерения до 0,5 с позволяет быстро и надежно предсказывать показатели качества исследуемых образцов. Разработанная нами для решения проблемы поступления нефтяной оторочки в добываемый флюид хемометрическая методика определения нефти в газоконденсате по сравнению с ранее известными (рефрактометрической, фотометрической, хроматографической) отличается более высокой точностью.

Ранее нами было установлено, что БИК-анализ эффективен в нефтехимическом производстве синтетических моющих средств в ООО «ПО Киришинефтеоргсинтез» на установке получения линейных алкилбензолсульфоокислот (ЛАБСК) сульфированием линейных алкилбензолов (ЛАБ) [8]. Процесс производства ЛАБСК можно условно разделить на

две стадии контроля, влияющие на качество конечного продукта. Первая стадия контроля — контроль качества целевой фракции *n*-парафинов C_{10} – C_{13} , идущей на дегидрирование перед алкилированием и предварительно выделяемой ректификацией из более широкой сырьевой фракции *n*-парафинов C_9 – C_{20} . После алкилирования бензола олефинами наступает вторая стадия контроля — после стадии сульфирования. Сульфирование ЛАБ идет в реакторе с избытком SO_3 . На данной стадии необходим контроль выхода ЛАБСК, % мас. и несulfированных соединений из реактора, а также цветности ЛАБСК и содержания серной кислоты на выходе из реактора.

Измерены БИК-спектры пропускания для 22 образцов линейных алкилбензолсульфокислот и 20 образцов парафиновых фракций. Получены работоспособные градуировочные модели по соответствующим показателям качества. Точность БИК-метода определения показателей позволяет более быстро по сравнению с лабораторными методами и достаточно четко контролировать процесс получения ЛАБСК.

Еще раз подчеркнем, что преимущества хемометрических методов, рекомендуемых для применения в технологиях up-stream и down-stream, связаны с применением метода БИК-спектроскопии и заключаются в возможности организации мониторинга в режиме реального времени интересующих производителя параметров, характеризующих сырье и качество выпускаемой продукции.

В России разработка и внедрение экспресс-методов контроля качества нефтенасовой систем находится пока на начальной стадии развития. Актуальным является организация экспресс-контроля качества продукции нефтегазовой промышленности на всех этапах — от скважины до потребителя — с использованием современных физико-химических методов и программных средств. Решение этой междисциплинарной задачи может быть разбито на три связанных между собой этапа: создание базы данных и градуировочных моделей, обучение персонала, развитие более совершенных программных продуктов. Каждый из этапов требует приложения усилий специалистов соответствующего профиля. Ситуация в данный момент такова, что с помощью предлагаемых рядом зарубежных компаний программных продуктов (к сожалению, отечественные аналоги отсутствуют) Unscrambler [20], Opus [21] и др. успешно решаются задачи создания работоспособных градуировочных моделей. Непосредственное использование для этой цели программы Matlab возможно [11, 12], однако для обычного

пользователя необходим соответствующий удобный интерфейс. На этапе создания исходной базы спектральных и референтных данных важны усилия химиков, проводящих измерения согласно соответствующим методикам. Этап обучения будущих пользователей предполагает, в первую очередь, знакомство с основами хемометрического анализа, а, во вторую очередь, развитие практических навыков по созданию и оптимизации градуировочных моделей.

В заключение следует отметить, что требуется подготовка высококвалифицированных специалистов для освоения хемометрических подходов и внедрения новых разработок в этой междисциплинарной области знаний. В РГУ нефти газа имени И.М. Губкина с 2004 года курс «Физико-химия и хемометрика нефтяных дисперсных систем» читается студентам факультета магистерской подготовки по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология», обучающимся по программе 240100.29 — Нефтепромысловая химия. В университете ведется подготовка магистрантов и аспирантов по этому направлению. Однако требуется консолидация усилий специалистов вуза и промышленных предприятий по внедрению хемометрических методов анализа в практику нефтегазовой отрасли.

Авторы статьи предлагают организовать на базе университета междисциплинарный центр по применению хемометрических методов анализа и контроля качества нефтегазовой продукции для подготовки высококвалифицированных специалистов, что позволит значительно сократить существующий разрыв в теории и практике использования современных средств при решении важной задачи организации поточных методов экспресс-контроля в нефтегазовой отрасли.

Библиография

1. *Oliver C. Mullins, Eric Y. Sheu* etc., *Asphaltenes, heavy oils, petroleomics*. Springer, 2007, p. 589–604.
2. *Рябов В.Д.* Химия нефти и газа: учебное пособие, М.: ИД «ФОРУМ», 2009. 336 с.
3. *Syunyaev R.Z., Balabin R.M., Akhatov I.S., Safieva J.O.* Adsorption of Petroleum Asphaltenes onto Reservoir Rock Sands Studied by Near-Infrared (NIR) Spectroscopy//*Energy & Fuels* 2009, 23, pp. 1230–1236.
4. *Анисимов М.А., Дмитриева И.Д., Юдин И.К.* Измерение размеров субмикронных частиц в малопрозрачных сильно поглощающих средах методом фотонной корреляционной спектроскопии// *Журнал прикладной спектроскопии*, т. 49, 1988. с. 144–146.
5. *Safieva J.O., Likhatsky V.V., Filatov V.M., Syunyaev R.Z.* Composition of asphaltene solvate shell at precipitation onset conditions and estimation of average

aggregate sizes in model oils// *Energy@Fuels*, 2010, 24 (4), pp. 2266–2274.

6. *Девликамов В.В., Мархасин И.Л., Бабалян Г.А.* Оптические методы контроля за разработкой нефтяных месторождений. М.: Недра, 1970. 160 с.
7. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений: Монография. М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ», 2007. 228 с.
8. *Бровко Е.А., Пурэвсүрэн С., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. и др.* Разработка экспресс-метода определения показателей качества и состава продуктов нефтехимии на основе регрессионного анализа спектров в ближнем инфракрасном диапазоне. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 1, 2004. с. 36–42.
9. *Сарангэрэл П., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З., Демьгин С.С., Чулюков О.Г.* Экспресс-анализ показателей качества бензиновых фракций. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. М.: 2004, № 3, с. 25–30.
10. *Balabin R.M., Safieva R.Z.* Capabilities of near infrared spectroscopy for the determination of petroleum macromolecule content in aromatic solutions. // *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, v. 15, Issue 6, 2007. p. 343–349.
11. *Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.I.* Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction// *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. 2007, v. 88, p. 183–188.
12. *Balabin R.M., Safieva R.Z.* Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data//*Fuel*. 2008, v. 87, p. 1096–1101.
13. *Balabin R.M., Safieva R.Z.* Motor oil classification by base stock and viscosity based on near infrared (NIR) spectroscopy data//*Fuel*. 2008, v. 87, p. 2745–2752.
14. *Филатов В.М., Сафиева Р.З.* Хемометрические методы анализа продукции нефтепереработки и нефтехимии. // *Нефтепереработка и нефтехимия*. М.: 2009, № 9, с. 33–39.
15. *Balabin R.M., Safieva R.Z., Lomakina E.I.* Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques // *Analytica Chimica Acta*, 2010, in press.
16. *Родионова О.Е.* Хемометрический подход к исследованию больших массивов химических данных. // *Рос. хим. журнал*. 2006., № 2, с. 128–141.
17. *Chung H.* Applications of Near-Infrared Spectroscopy in Refineries and Important Issues to Address. Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Hanyang University, Seoul, Korea, 2007.
18. <http://www.zhdanov.ru>.
19. <http://www.camo.com/>.
20. <http://www.bruker.com/>.
21. http://www.guided-wave.com/_img/userfiles/file/ap-notes/CetaneG.pdf.