

УДК 553.98(571.6)

## Обоснование выбора математической корреляции для определения молярной массы по экспериментальным данным для газоконденсатных систем месторождений Киринского блока шельфа о. Сахалин

М.М. Кубанова<sup>1\*</sup>, Д.Р. Крайн<sup>1</sup>, Р.Ю. Наренков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ООО «Газпром ВНИИГАЗ», Российская Федерация, 142717, Московская обл., Ленинский р-н, с.п. Развилковское, пос. Развилка, Проектируемый пр-д № 5537, вл. 15, стр. 1

\* E-mail: M\_Kubanova@vniigaz.gazprom.ru

**Тезисы.** В статье приведен краткий обзор экспериментальных и расчетных методов определения молярной массы углеводородных флюидов и их фракций, выделены основные формулы для расчета молярной массы. Рассмотрены расчетные способы определения молярной массы применительно к узким фракциям флюидов, а также их сходимость с экспериментальным методом.

На примере анализа узких фракций конденсатов Киринского блока шельфа о. Сахалин показано, что имеющиеся математические корреляции не являются универсальными для флюидов различной химической природы и выбор корреляции без учета состава флюида может привести в ошибку, значительно превышающей погрешность экспериментальных методик. Однако с учетом трудоемкости и чувствительности экспериментальных методик возможно изменение метода определения молярной массы узких фракций флюида на расчетный после проведения исследований конденсата (включая определение группового состава) и подбора наиболее подходящей методики расчета.

Для конденсатов Киринского блока шельфа о. Сахалин выделены две группы конденсатов с содержанием ароматических углеводородов 9–17 и 20...26 % масс. Для первой группы конденсатов в качестве оптимального метода расчета молярной массы рекомендована корреляция Американского института нефти API Extended, для второй – корреляция Гуссенса.

Рациональная разработка нефтегазоконденсатных месторождений, обеспечивающая максимальное извлечение углеводородов из недр, а также последующая переработка добытого углеводородного сырья требуют точного представления о компонентно-фракционном составе пластовых систем, физико-химических свойствах узких фракций углеводородных флюидов. Экспериментальный метод исследования фракционного состава стабильных флюидов заключается в разгонке флюида на лабораторных дистилляционных установках для построения кривой истинных температур кипения с отбором узких фракций и дальнейшего определения свойств этих фракций (таких как плотность, молярная масса, показатель преломления, вязкость). Существует несколько косвенных методов определения молярной массы стабильных углеводородных флюидов, основанных на влиянии молярной массы на изменение:

- осмотического давления над раствором (осмометрический метод);
- температуры замерзания раствора (криоскопический метод);
- температуры кипения раствора (эбулиоскопический метод).

Каждый из них рекомендован для определенного интервала измерений, в котором погрешность минимальна.

Для углеводородных флюидов и их фракций наибольшее распространение получил криоскопический метод. Его часто критикуют за высокую неопределенность измерений, однако на данный момент он широко применяется, поскольку точность экспериментального определения в любом случае превосходит точность расчетных методов [1]. Заявленная погрешность криоскопического метода при использовании

**Ключевые слова:** определение молярной массы углеводородных флюидов, криоскопический метод, математическая корреляция, сходимость с экспериментальными данными, Киринский блок шельфа о. Сахалин, корреляция API Extended, корреляция Гуссенса.

классического прибора Бекмана<sup>1</sup> составляет 3 %. С появлением автоматических приборов (криоскопов) точность метода возросла, однако, несмотря на автоматизацию, он остается достаточно трудоемким, чувствителен к условиям проведения эксперимента, требует тщательной калибровки средств измерений.

Трудоемкость экспериментальных методов определяет актуальность применения математических корреляций в случае необходимости получения большого числа значений молярных масс, как, например, при определении физико-химических свойств узких фракций углеводородных флюидов. К настоящему времени в научной литературе описано достаточно много математических корреляций, которые можно использовать для замены экспериментального метода. Большинство корреляций основываются на взаимной зависимости молекулярной массы, плотности и температуры кипения, но встречаются также корреляции с использованием в качестве дополнительного параметра вязкости или коэффициента преломления. Можно выделить ряд широко используемых эмпирических формул для вычисления молярной массы, г/моль, подтвердивших свою эффективность при исследовании конденсатов:

- Кеслера – Ли [2]:

$$M = -12272,6 + 9486,4\rho_{15}^{15} + (8,3741 - 5,9917\rho_{15}^{15})T_b + \\ + (1 - 0,77084\rho_{15}^{15} - 0,02058(\rho_{15}^{15})^2) \left( 0,7465 - \frac{222,466}{T_b} \right) \frac{10^7}{T_b} + \\ + (1 - 0,80882\rho_{15}^{15} + 0,02226(\rho_{15}^{15})^2) \left( 0,3228 - \frac{17,335}{T_b} \right) \frac{10^{12}}{(T_b)^3}, \quad (1)$$

где  $\rho_{15}^{15}$  – относительная плотность фракции по воде при температуре 15 °С;  $T_b$  – средняя температура выкипания фракции, К;

- Риизи [1]:

$$M = 1,6607 \cdot 10^{-4} T_b^{2,1962} (\rho_{15}^{15})^{-1,0164}. \quad (2)$$

Формулу Риизи также используют в другой форме – с участием характеристического фактора Ватсона  $K_W$ :

$$M = (0,16637\rho_{15}^{15} K_W^{1,18241})^{5,572}, \quad \text{где } K_W = \frac{T_b^{1,8}}{\rho_{15}^{15}};$$

- Риизи – Дауберга [1]:

$$M = 42,965e^{2,097 \cdot 10^{-4} T_b - 7,78712\rho_{15}^{15} + 2,08476 \cdot 10^{-3} T_b \rho_{15}^{15}} T_b^{1,26007} (\rho_{15}^{15})^{4,98308}, \quad (3)$$

- Гуссенса [3]:

$$M = 0,01077 \frac{T_b^\beta}{\rho_{20}}, \quad (4)$$

где  $\beta = 1,52869 + 0,06486 \cdot \ln[T_b/(1078 - T_b)]$ ;  $\rho_{20}$  – плотность, г/см<sup>3</sup>, измеренная при температуре 20 °С;

- Сима – Дауберга [4]:

$$M = 1,4350476 \cdot 10^{-5} T_b^{2,3776} (\rho_{15}^{15})^{-0,937}, \quad (5)$$

- Григорьева [5]:

$$M = -1,925106 + 1,02498[\ln T_b - \rho_4^{20} \ln(n_D^{20})] + 0,00231496 T_b - 0,15765\rho_4^{20}, \quad (6)$$

<sup>1</sup> См. Современные методы исследования нефтей: справ.-метод. пособие / под ред. А.И. Богомолова, М.Б. Темьянко, Л.И. Хотынцева. – Л.: Недра, 1984. – 431 с.

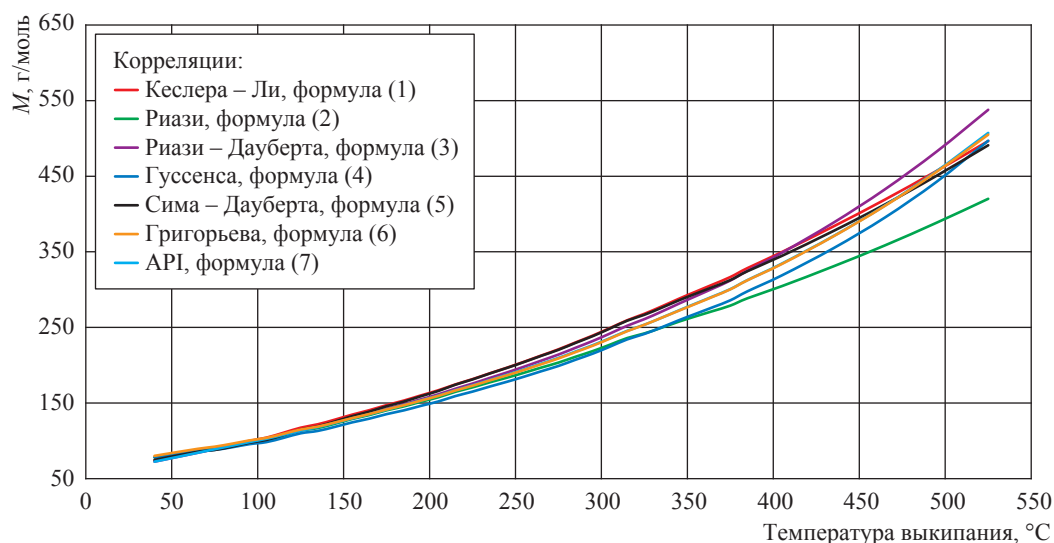


Рис. 1. Зависимость молярной массы от температуры выкипания фракций конденсата Киринского блока

где  $n_D^{20}$  – показатель преломления при температуре 20 °С;

- расширенная корреляция API<sup>2</sup> 1980 Extended [6]:

$$M = 36,8748e^{2,097 \cdot 10^{-4} T_b - 7,78712 \rho_{15}^{15} + 2,0848 \cdot 10^{-3} T_b \rho_{15}^{15}} T_b^{1,26007} (\rho_{15}^{15})^{4,98308} \quad (7)$$

В случае если проведена ректификация сырья с отбором и исследованием узких фракций, молярную массу можно рассчитать. Однако выбор той или иной корреляции не совсем очевиден.

На рис. 1 представлены кривые, отражающие зависимость расчетных молярных масс узких фракций конденсата от температуры выкипания фракций, построенные на примере узких фракций конденсата Киринского блока шельфа о. Сахалин. Видно, что для фракций, выкипающих при температурах до 200 °С, математические методы дают близкие результаты, хорошо согласующиеся между собой (в большинстве случаев расхождение не превышает 3 %), но с повышением температуры выкипания разница между корреляциями становится очевидной и выбор некорректной формулы для расчета может очень сильно исказить свойства фракций.

Выбор подходящей расчетной методики для каждого нового месторождения крайне затруднителен без наличия экспериментальных данных о молярной массе фракций флюида. При наличии экспериментальных данных о молярной массе стабильного флюида, молярных массах его узких фракций, а также массовом выходе узких фракций убедиться в их достоверности можно, проверив на аддитивность: в случае если сумма молярных масс фракций, взятых пропорционально их мольной доле, совпадает с молярной массой флюида, экспериментальные данные можно считать корректными и принять их значения за истинные. В случае наличия массива данных, описывающих узкие фракции флюида, можно по нему проанализировать каждую конкретную корреляцию и в процессе дальнейших исследований флюидов близкой природы использовать оптимальную.

Для выбора оптимальных методов расчета молярных масс авторами проанализированы свойства узких фракций девяти проб конденсатов Киринского блока. Необходимо отметить, что важнейшим фактором, влияющим на молярную массу углеводородных флюидов и их фракций, является содержание ароматических

<sup>2</sup> API – Американский институт нефти (англ. American Petroleum Institute).

углеводородов. Если сравнивать близкикопящие углеводороды, то именно арены характеризуются наибольшей плотностью и наименьшей молярной массой, поэтому чем больше их содержание в исследуемом объекте, тем ниже будет молярная масса.

В ранее опубликованных работах [7, 8] отмечалось, что в пределах Киринского блока групповые составы конденсатов достаточно сильно отличаются. В связи с этим для анализа расчетных данных авторы выделили две группы конденсатов: с содержанием аренов 9...17 и 20...26 % масс. В таблице и на рис. 2 представлены средние относительные отклонения молярных масс, рассчитанных по приведенным выше формулам, от экспериментальных результатов. Авторы полагают, что для конденсатов с различным содержанием ароматических углеводородов невозможно рекомендовать одну корреляцию.

При анализе математических методик определения молярных масс удовлетворительными считались результаты, лежащие в доверительном интервале криоскопического метода, с отклонением от эксперимента не более чем на 2,5 %. Результаты, отличающиеся от экспериментальных на 5 % и более, считались неудовлетворительными.

Рис. 3 отражает разницу в количестве удовлетворительных результатов вычисления молярных масс для двух выделенных групп конденсатов, рис. 4 – разницу в количестве неудовлетворительных результатов.

Для конденсатов Киринского блока, содержащих до 17 % масс. аренов, лучшую

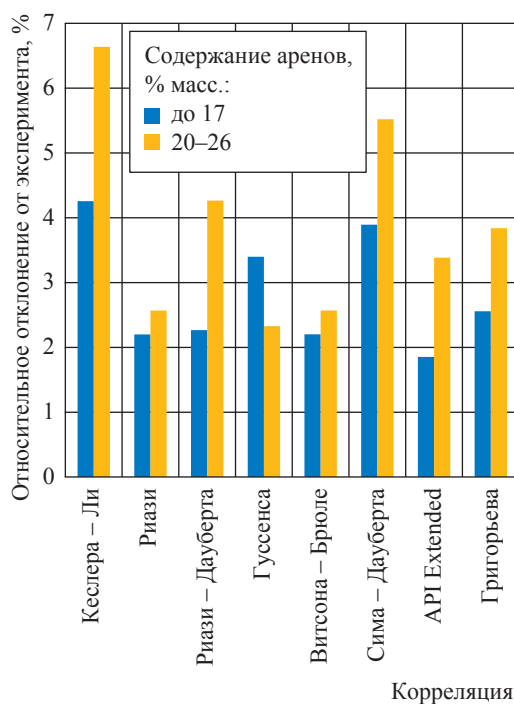
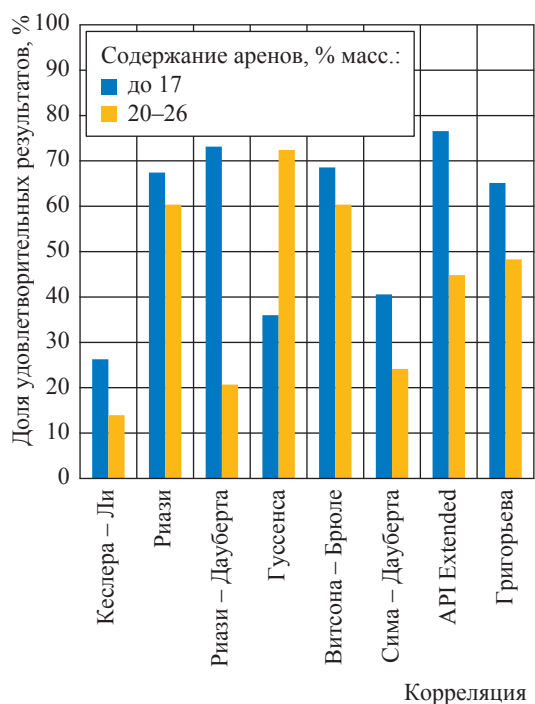


Рис. 2. Средние относительные отклонения расчетных данных от экспериментальных

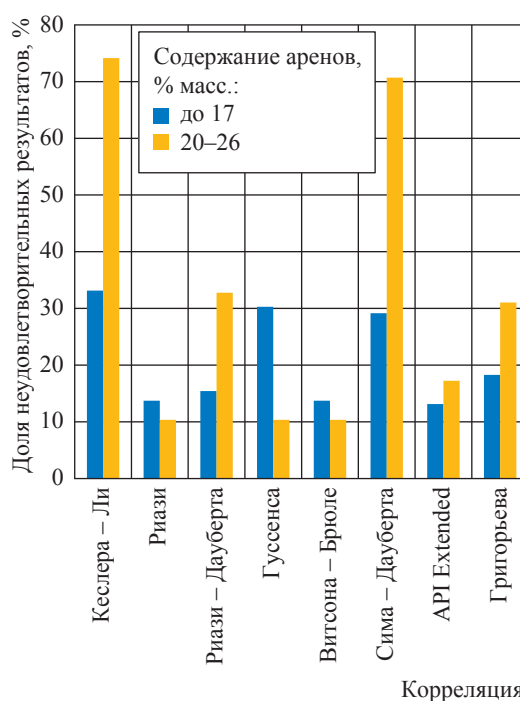
сходимость с экспериментально полученными величинами дал расчет по методу API Extended (см. формулу (7)). Среднее относительное отклонение рассчитанных молярных масс от экспериментальных составило 1,85 %. Расхождение с экспериментальными значениями для данного типа конденсатов более чем в 75 % случаев не превышало 3 %. В то же время метод API Extended показывает минимальное (13 %) количество неудовлетворительных

### Средняя относительная погрешность математических методов расчета молярной массы, %

Конденсаты	Содержание аренов, % масс.	Математическая корреляция						
		Кеслера – Ли	Рирази	Рирази – Дауберга	Гуссенса	Сима – Дауберга	API Extended	Григорьева
K1	9,54	3,37	2,41	1,31	3,90	2,75	1,31	2,35
K2	10,01	3,49	2,37	2,02	4,01	3,19	1,93	2,53
K3	11,15	3,76	1,89	1,45	3,39	3,20	1,04	2,00
K4	11,58	5,26	2,14	3,00	2,97	4,90	2,30	3,04
K5	12,15	5,04	2,10	2,87	3,06	4,65	2,23	2,95
K6	14,25	4,62	2,53	3,05	3,66	4,62	2,55	2,83
K7	16,51	4,25	1,97	2,17	2,81	3,95	1,62	2,20
K8	23,44	6,96	2,37	4,47	2,03	5,96	3,28	3,81
K9	25,88	6,31	2,77	4,05	2,63	5,08	3,49	3,87
Группа 1: содержание аренов 9...17 %		4,26	2,20	2,27	3,40	3,89	1,85	2,56
Группа 2: содержание аренов 20...26 %		6,64	2,57	4,26	2,33	5,52	3,38	3,84



**Рис. 3. Количество удовлетворительных результатов, полученных с использованием различных математических корреляций**



**Рис. 4. Количество неудовлетворительных результатов, полученных с использованием различных математических корреляций**

результатов и расхождение с экспериментом на 5 % и более.

Для конденсатов, содержащих 20...26 % масс. аренов, лучший результат показывает расчет по корреляции Гуссенса (средняя относительная погрешность – 2,33 %). Именно данная корреляция дает наибольшее число удовлетворительных результатов (72 %) и наименьшее – неудовлетворительных (10 %).

\*\*\*

На основании анализа литературных данных и расчета установлено, что имеющиеся математические корреляции не являются универсальными для флюидов различной химической природы. Результаты, полученные для конденсатов Киринского блока, позволяют убедиться, что выбор корреляции «вслепую» может привести в ошибку, значительно превышающей погрешность экспериментальных методик. Однако с учетом трудоемкости

и чувствительности экспериментальных методик определения возможна замена экспериментального метода определения молярной массы узких фракций флюида на расчетный после проведения исследований конденсата (включая определение группового состава) и подборки наиболее достоверной методики расчета.

На основании экспериментальных данных для характеристики узких фракций флюидов Киринского блока рекомендовано использовать корреляцию API 1980 Extended применительно к конденсатам, содержащим до 17 % ароматических углеводородов, и корреляцию Гуссенса – для конденсатов, содержащих более 20...26 % ароматических углеводородов.

В качестве дальнейшего направления исследований авторы рассматривают создание математической корреляции, которая будет учитывать помимо свойств флюида (плотности, показателя преломления, вязкости) также групповой состав флюида.

## Список литературы

1. Riazi M.R. Characterization and properties of petroleum fractions / M.R. Riazi. – West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2005. – 427 с.
2. Kesler M.G. Improve prediction of enthalpy of fractions / M.G. Kesler, B.E. Lee // *Hydrocarbon Processing*. – 1976. – Март. – С. 153–158.
3. Goossens A.G. Prediction of molecular weight of petroleum fractions / A.G. Goossens // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Т. 35. – С. 985–988.
4. Sim W.G. Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures / W.G. Sim, T.E. Daubert // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* – 1980. – Т. 19. – С. 386–393.
5. Григорьев Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. – М.: Издательство МЭИ, 1999. – 372 с.
6. Schneider D.F. Select the right hydrocarbon molecular weight correlation / D.F. Schneider. – League City, Texas: Stratus Engineering Inc., 1998. – 20 с.
7. Рыжов А.Е. Газоконденсаты Киринского газоконденсатного месторождения – перспективное сырье для нефтехимии / А.Е. Рыжов, Н.М. Парфёнова, Л.С. Косякова и др. // *Вести газовой науки*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2013. – № 1 (12). – С. 13–20.
8. Парфёнова Н.М. Перспективы исследования газоконденсатов Южно-Киринского нефтегазоконденсатного месторождения / Н.М. Парфёнова, Л.С. Косякова, И.М. Шафиев и др. // *Вести газовой науки*. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2015. – № 4 (24). – С. 60–66.

## Grounding preference of a mathematical correlation aimed at calculation of molar masses using experimental data for the gas-condensate systems of the Kirinsk block offshore Sakhalin

M.M. Kubanova<sup>1\*</sup>, D.R. Krayn<sup>1</sup>, R.Yu. Narenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Gazprom VNIIGAZ LLC, Bld. 1, Estate 15, Proyektiruemyy proezd no. 5537, Razvilka village, Leninskiy district, Moscow Region, 142717, Russian Federation

\* E-mail: M\_Kubanova@vniigaz.gazprom.ru

**Abstract.** The article briefly reviews the experimental and computational methods used for determination of molar mass values of hydrocarbon fluids and their fractions. The main formulae of molar mass are outlined. The molar mass calculation methods are tested in relation to the narrow fractions of fluids, and convergence of these methods and an experimental one is studied.

On example of the narrow condensates' fractions from the offshore Kirinsk block of the Sakhalin Island it is shown that the existing mathematical correlations can't be taken for the universal ones regarding fluids of different chemical nature. That is why choosing a correlation on ignore of fluid composition can cause an error which goes much beyond the errors of experimental procedures. Yet, taking into account the labor inputs and sensibility of the experimental procedures, an experimental procedure for molar mass determination can be changed to a computational one for narrow fractions of a condensate after studies of this condensate (including determination of its group composition) and selection of a most sufficient correlation.

Regarding the Kirinsk-block condensates from the shelf of Sakhalin, the authors have distinguished two groups of condensates containing 9–17 and 20...26 % wt. of aromatics. They recommend the extended API's correlation for the first group of condensates (extended), and the Goossens's correlation for the second group.

**Keywords:** determination of molar mass values for hydrocarbon fluids, cryoscopic method, mathematical correlation, convergence with experimental data, offshore Kirinsk block at the Sakhalin Island, API Extended correlation, Goossens correlation.

## References

1. RIAZI, M.R. *Characterization and properties of petroleum fractions*. West Conshohocken, PA, USA: ASTM International, 2005.
2. KESLER, M.G., B.E. LEE. Improve prediction of enthalpy of fractions. *Hydrocarbon Processing*. 1976, March, pp. 153–158. ISSN 0018-8190.
3. GOOSSENS, A.G. Prediction of molecular weight of petroleum fractions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1996, vol. 35, pp. 985–988. ISSN 0888-5885.

4. SIM, W.G., T.E. DAUBERT. Prediction of vapor-liquid equilibria of undefined mixtures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1980, vol. 19, pp. 386–393. ISSN 0196-4305.
5. GRIGORYEV, B.A., G.F. BOGATOV, A.A. GERASIMOV. *Thermophysical properties of oil, oil products, gas condensates and their fractions* [Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций]. Moscow: Moscow Power Engineering Institute Publishers, 1999. (Russ.).
6. SCHNEIDER, D.F. *Select the right hydrocarbon molecular weight correlation*. League City, Texas: Stratus Engineering Inc., 1998.
7. RYZHOV, A.Ye., N.M. PARFENOVA, L.S. KOSYAKOVA et al. Kirinskoe field gas condensates, a promising petrochemical feedstock [Газоконденсаты Киринского газоконденсатного месторождения – перспективное сырье для нефтехимии]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific and technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2013, no. 1 (12): Actual problems of studies of hydrocarbon field bedded systems, pp. 13–20. ISSN 2306-8949. (Russ.).
8. PARFENOVA, N.M., L.S. KOSYAKOVA, I.M. SHAFIYEV et al. Gas condensates of the Yuzhno-Kirinskoye oil-gas-condensate field: prospects for use [Perspektivy ispolzovaniya gazokondensatov Yuzhno-Kirinskogo neftegazokondensatnogo mestorozhdeniya]. *Vesti Gazovoy Nauki: collected scientific technical papers*. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2015, no. 4 (24): Actual issues in research of stratal hydrocarbons systems, pp. 60–65. ISSN 2306-8949. (Russ.).