

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ПЕТРОФИЗИЧЕСКИЕ, ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТОВЫХ СИСТЕМ

УДК 543.544:547.2

Исследования коэффициентов чувствительности в процессе хроматографического анализа углеводородных смесей с целью повышения точности определения компонентно-фракционных составов сырья газоконденсатных месторождений

А.Г. Касперович^{1*}, Ю.В. Мамонтова², Т.А. Огибалова³

¹ ООО «Газпром переработка», Российская Федерация, 628408, Ханты-Мансийский АО-Югра, Тюменская область, г. Сургут, ул. Островского, д. 16

² ООО «ТюменНИИгипрогаз», Российская Федерация, 625019, г. Тюмень, ул. Воровского, д. 2

³ ООО «НИПИ НГ «Петон», Российская Федерация, 450071, Республика Башкортостан, г. Уфа, пр. Салавата Юлаева, д.60, корп. 1

* KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Тезисы. Отмечены неоднозначность процедур и отсутствие жестких требований к контролю и обеспечению достоверности измерений в действующих нормативных документах по методикам хроматографического определения компонентно-фракционных составов сырья газоконденсатных месторождений и продуктов его промышленной подготовки и переработки, что создает предпосылки расхождений, наблюдаемых при определении составов сырья в различных лабораториях. Представлен анализ относительных молярных и массовых коэффициентов чувствительности компонентов шифрованных проб газовых и жидких углеводородных смесей по результатам межлабораторных хроматографических исследований, отмечено удовлетворительное соответствие экспериментальных и теоретических значений величин для пламенно-ионизационных детекторов в средней области составов и значительные расхождения для наиболее легких и тяжелых компонентов. Указаны возможные причины этих явлений. Показана необходимость контроля коэффициентов чувствительности на основе периодического анализа стандартных образцов. Обоснована возможность и оценена точность определения коэффициентов чувствительности и молярных масс фракций анализируемых углеводородных смесей методом интерполяции зависимостей коэффициентов чувствительности и молярных масс нормальных алканов (компонентов стандартных образцов) от их температур кипения для средневзвешенного значения температуры кипения фракции. Предложена процедура определения названных величин в процессе интегрирования площадей пиков фракций.

Ключевые слова: компонентно-фракционный состав, групповой состав, государственный стандартный образец, коэффициент чувствительности, молярная масса, температура кипения, время удерживания, хроматографическое определение.

Компонентно-фракционный состав (КФС) углеводородного сырья газоконденсатных месторождений и продуктов его промышленной подготовки и переработки – важнейшая исходная информация, необходимая для адекватного моделирования технологических процессов и выполнения плановых, прогнозных, аналитических и проектных расчетов. Поэтому от достоверности определения КФС зависит качество проектных решений, плановых показателей и программ реконструкции и перспективного развития разработки месторождений, подготовки, транспорта и переработки добываемого сырья.

В настоящее время наиболее распространены и отработаны хроматографические методы определения КФС углеводородных потоков газа и жидких углеводородов (ЖУ) – газового конденсата и продуктов его промышленной подготовки

и переработки [1]. В России эти методы регламентированы рядом нормативных документов¹ (НД). Общим принципом всех действующих в настоящее время НД является определение КФС методом нормализации приведенных площадей пиков компонентов и фракций углеводородов (далее – фракций) с использованием относительных массовых коэффициентов чувствительности. Однако процедуры контроля и обеспечения достоверности определяемых КФС в этих НД подробно не прописаны, потому допускают их неоднозначное толкование. Учитывая высокую сложность и трудоемкость методик, такая ситуация служит потенциальным источником некорректности экспериментальных данных. Дополнительный фактор неопределенности – расхождение нормативных методик обработки хроматограмм, а также способов их реализации в конкретных лабораториях, чему благоприятствуют, в частности, размытые требования ко многим процедурам, например, в СТО Газпром 5.5-2007.

Вследствие перечисленных обстоятельств отмечаются существенные расхождения результатов определений КФС одних и тех же углеводородных потоков в различных лабораториях. Такой вывод можно сделать, в частности, на основе сравнения экспериментальных данных лабораторий обществ ПАО «Газпром» в Западной Сибири по КФС газовых конденсатов северных месторождений. Подтверждают это также и результаты неоднократных определений КФС параллельно отобранных проб конденсатов в разных лабораториях.

Традиционный способ контроля и обеспечения достоверности определений составов газохроматографическими методами базируется на использовании государственных стандартных образцов (далее – эталонов). Его реализация заложена в комплекс национальных стандартов «Газоконденсатная смесь. Определение компонентно-фракционного состава», разработанный в 2015–2017 гг. в ООО «НИПИ НГ «Петон» (части 1–3) с привлечением ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

и ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (часть 4). Однако данное решение не снимает всех имеющихся вопросов в этом отношении.

Прежде всего, приготовление эталонов, достаточно близких по составам к природным ЖУ, содержащим несколько сотен (вероятно, более тысячи) компонентов с нормальными температурами кипения от –200 до +(500–700) °С, практически невозможно. Несмотря на то что в настоящее время в России и за рубежом выпускается ряд смесей углеводородов – имитаторов составов стабильных (СЖУ) и нестабильных (НЖУ) жидких углеводородов, составляемых из углеводородов различных групп с числом атомов углерода (ЧАУ) от 1 (для НЖУ) или 5 (для СЖУ) до 44, такие эталоны лишь отдаленно напоминают природные ЖУ. Поэтому интерпретация хроматограмм эталонов существенно проще, чем хроматограмм природных ЖУ, и не поможет устранить неопределенности последней. Однако анализ эталонов позволяет как минимум контролировать наличие и полноту отклика детектора во всем определяемом при хроматографическом анализе диапазоне фракций.

Второй вопрос заключается в корректности распространения коэффициентов чувствительности нормальных алканов, которые обычно используются для приготовления эталонов, на фракции анализируемых ЖУ, состоящих из углеводородов различных групп. Для оценки вероятных отклонений выполнены расчеты теоретических значений коэффициентов чувствительности индивидуальных углеводородов, относящихся к различным группам, при их хроматографическом анализе с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД).

Согласно теории хроматографического анализа [2, 3] отношение между массой (m) введенной пробы, массовой долей в пробе поступившего в детектор i -го компонента (w_i , %), абсолютным массовым коэффициентом его чувствительности ($K_{\text{масс},i}$) и откликом ПИД – площадью пика i -го компонента (S_i) – выражается уравнением:

$$\frac{mw_i}{100} = K_{\text{масс},i} S_i \quad (1)$$

В соответствии с принципом действия ПИД [2, 3], предусмотренного в настоящее время абсолютным большинством методик определений составов углеводородных смесей, сигнал детектора пропорционален массе сжигаемого углерода. Соответственно, S_i можно выразить

¹ См. в том числе: СТО Газпром 5.5-2007. Конденсат газовый нестабильный. Методика определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава; СТО Газпром 5.40-2011. Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава; СТО ТюменНИИгипрогаз 02-04-2009. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы определения компонентно-фракционного состава.

как произведение массы углерода в i -м компоненте на коэффициент пропорциональности C_d , являющийся постоянным параметром конкретного детектора. Масса углерода равна произведению массы углеводорода на массовую долю в нем углерода, которая равна отношению суммарной атомной массы углерода (произведение ЧАУ (n_{C_i}) и атомной массы углерода) к молярной массе углеводорода M_i . Отсюда уравнение (1) можно преобразовать в следующий вид:

$$\frac{mw_i}{100} = K_{\text{масс.}i} C_d \frac{mw_i n_{C_i} \cdot 12}{100 M_i} \quad (2)$$

Далее после несложных преобразований уравнения (2) получим выражение для расчета абсолютного массового коэффициента чувствительности:

$$K_{\text{масс.}i} = \frac{1}{C_d} \frac{M_i}{n_{C_i} \cdot 12} \quad (3)$$

Поскольку коэффициент пропорциональности C_d и атомная масса углерода-12 – величины постоянные, при использовании метода нормализации из уравнения (3) их можно исключить и вычислять абсолютные (условно) массовые коэффициенты чувствительности как отношение молярной массы компонента к ЧАУ

в нем: $\frac{M_i}{n_{C_i}}$. Соответственно, выбрав компонент

сравнения, можно рассчитать и относительные массовые коэффициенты чувствительности индивидуальных углеводородов.

Кроме массовых коэффициентов чувствительности индивидуальных углеводородов не сложно получить и значения соответствующих молярных коэффициентов. Подставив выражение для расчета количества молей углеводорода (равное отношению его массы к молярной массе) в уравнения (1) и (2), после несложных преобразований получим выражение, связывающее абсолютные массовые и абсолютные молярные ($K_{\text{мол.}i}$) коэффициенты чувствительности:

$$K_{\text{мол.}i} = \frac{K_{\text{масс.}i}}{M_i} \quad (4)$$

На основе выражений (1)–(4) проведены расчеты теоретических значений относительных молярных и массовых коэффициентов чувствительности для присутствующих в хроматографических базах индивидуальных углеводородов. Полученные значения систематизированы по группам углеводородов и представлены в зависимости от температур кипения на рис. 1 и 2.

Можно отметить, что для нормальных алканов и их изомеров, а также нафтенов коэффициенты чувствительности достаточно близки. Максимальные отклонения от коэффициентов чувствительности нормальных алканов характерны для ароматических углеводородов, но для большинства компонентов этой группы они не превышают 10 %. Соответственно, для анализируемых фракций систематическая ошибка коэффициентов чувствительности будет тем выше, чем больше ароматических углеводородов входит в состав ЖУ. Однако в большинстве газовых конденсатов содержание

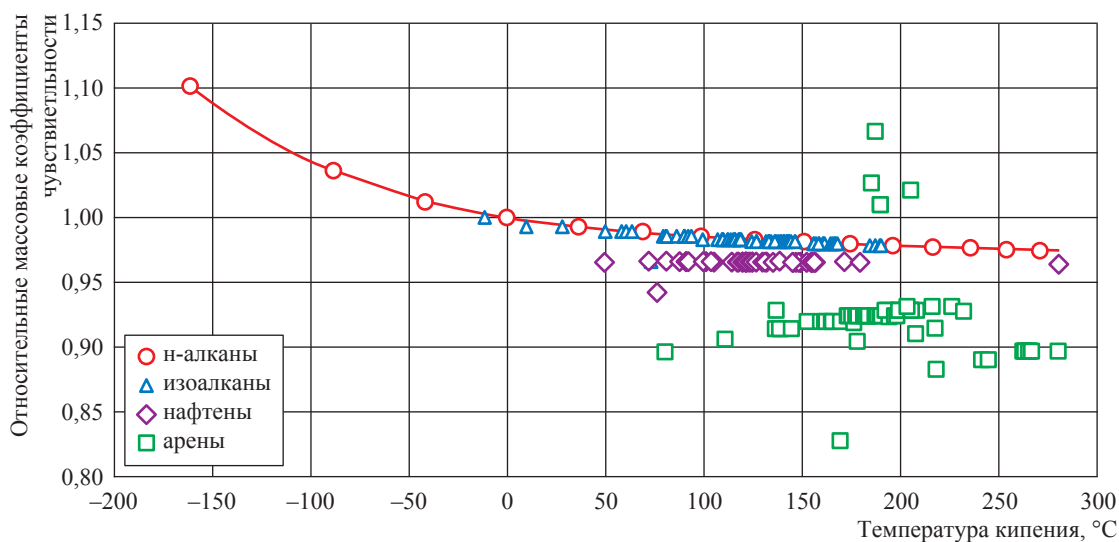


Рис. 1. Теоретические значения относительных по н-бутану массовых коэффициентов чувствительности индивидуальных углеводородов

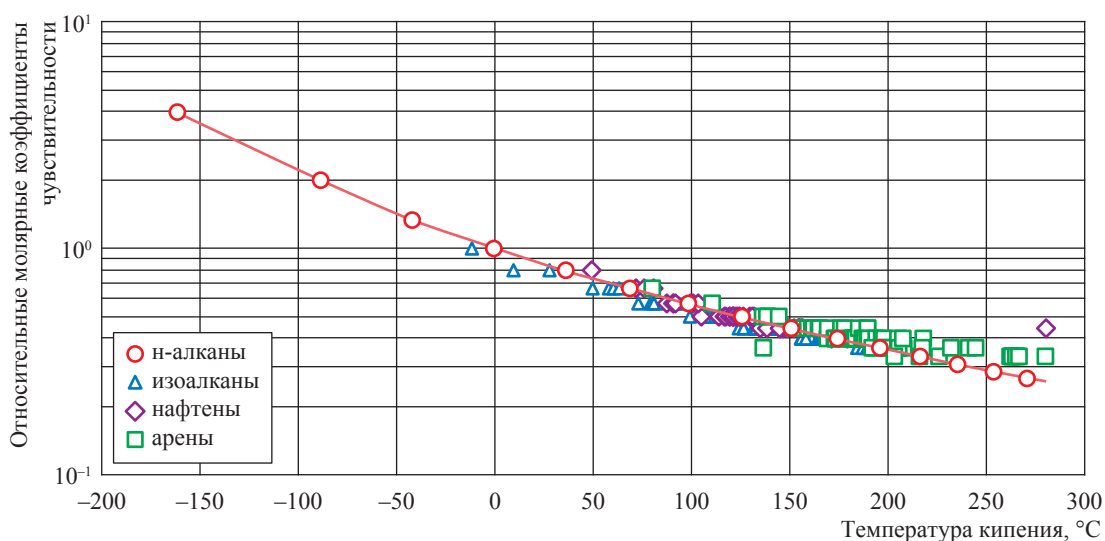


Рис. 2. Теоретические значения относительных по н-бутану молярных коэффициентов чувствительности индивидуальных углеводородов

ароматических углеводородов относительно невелико.

В ракурсе контроля и обеспечения достоверности хроматографически определяемых КФС важнейшим вопросом является анализ соответствия фактических величин коэффициентов чувствительности компонентов теоретическим значениям (см., например, рис. 1, 2). С этой целью в ходе разработки упомянутого ранее национального стандарта впервые в отечественной практике проведены широкомасштабные межлабораторные экспериментальные исследования (МЭИ) с участием 12 независимых химико-аналитических лабораторий, научно-исследовательских институтов и производителей хроматографического оборудования. Участниками МЭИ выполнены серии хроматографических измерений составов шифрованных проб имитаторов газов сепарации (ГС) и дегазации (ГД), нестабильного газового (НГК) и дегазированного (ДК) конденсатов, состоящих из нормальных алканов, углеводородных компонентов и серосодержащих соединений. Результаты МЭИ представляют собой обобщенные данные о площадях и высотах пиков и содержании компонентов для шифрованных проб разного состава, полученные разными лабораториями, на разных хроматографах, при различных условиях хроматографического анализа и различными лаборантами. По этим данным и паспортным составам шифрованных проб рассчитаны коэффициенты чувствительности компонентов. Их значения,

кроме отбракованных явно выпавших результатов (причины вылетов являются предметом отдельного анализа), систематизированные по видам проб, представлены на рис. 3 и 4 в сравнении с теоретическими величинами.

Очевидно, что практически для всего ряда компонентов (кроме метана и наиболее тяжелых углеводородов) экспериментально полученные коэффициенты чувствительности удовлетворительно совпадают с теоретическими значениями (отклонения не превышают 10 %). Можно отметить также вполне приемлемое совпадение между собой коэффициентов чувствительности, полученных для всех видов проб (опять же кроме тяжелых углеводородов).

Причинам резких вылетов экспериментальных коэффициентов для метана рациональных объяснений на данном этапе не найдено. Это тема отдельного анализа, желательно с повторением эксперимента.

Вероятной причиной существенных завышений коэффициентов чувствительности тяжелых компонентов является их неполное испарение, из-за которого часть этих компонентов не попадает в колонку из узла ввода пробы и, следовательно, не достигает детектора. В результате экспериментально определяемые содержания соответствующих тяжелых фракций в ЖУ будут существенно занижены. На предотвращение таких ситуаций как раз и нацелен периодический анализ эталонов.

Еще одним важным вопросом достоверности определения КФС является вычисление

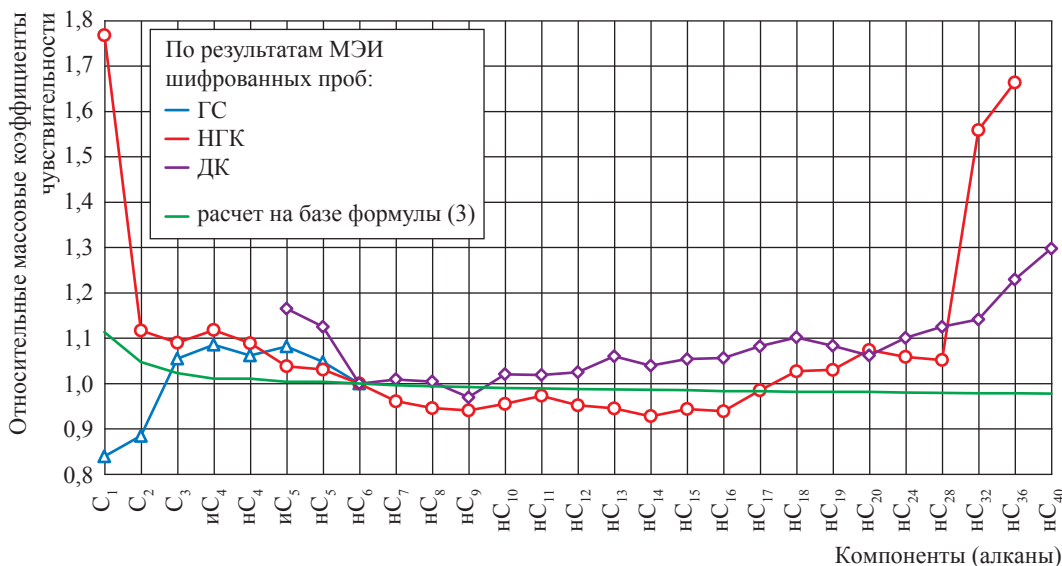


Рис. 3. Относительные по н-гексану массовые коэффициенты чувствительности

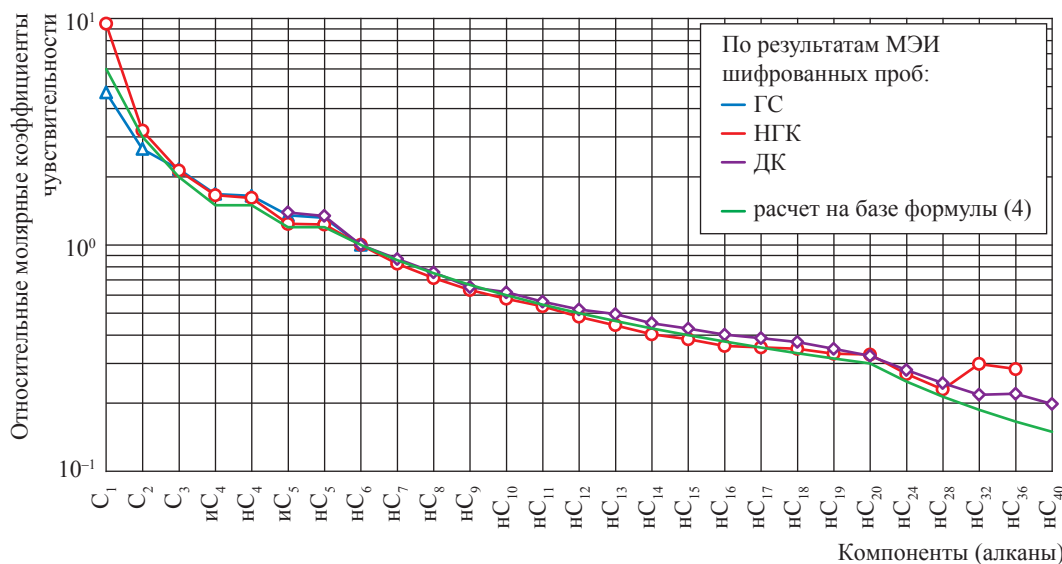


Рис. 4. Относительные по н-гексану молярные коэффициенты чувствительности

коэффициентов чувствительности для фракций анализируемых проб. Исходя из представленных закономерностей приемлемым по точности способом является интерполяция зависимостей коэффициентов чувствительности н-алканов от температур их кипения для среднего значения температуры кипения фракций. Причем данный подход легко реализуется и для фракций, сформированных по ЧАУ, температурный диапазон которых ограничен температурами кипения нормальных алканов предыдущей и анализируемой фракций согласно общепринятой разметке хроматограмм для таких фракций.

Температуры кипения компонентов эталонов являются справочными величинами, и построение указанных зависимостей с целью последующей интерполяции сложности не представляет. Среднюю температуру кипения фракции наиболее корректно определять по средневзвешенному значению температур кипения входящих в нее компонентов. Однако для этого нужно знать индивидуальный состав фракций, который идентифицируется только до компонентов с ЧАУ ≤ 10 (температуры кипения до 180 °С). В то же время при обработке хроматограмм можно реализовать достаточно

простой способ итерационного определения средневзвешенной температуры кипения фракции по средневзвешенному времени удерживания интегральной площади ее пика. Это следует из общепринятого способа разметки хроматограмм на фракции, которая производится по устанавливаемой зависимости времени удерживания компонентов от их температур кипения: каждой температуре кипения соответствует определенное время удерживания. Следовательно,

подобрав итерационно на шкале времени удерживания точку, в которой интегральная площадь пика делится пополам, получаем средневзвешенное значение времени удерживания для фракции, для которого по установленной зависимости с помощью интерполяции находим средневзвешенную температуру кипения фракции.

Описанная процедура определения средневзвешенного времени удерживания для фракций по выполненной разметке хроматограмм может

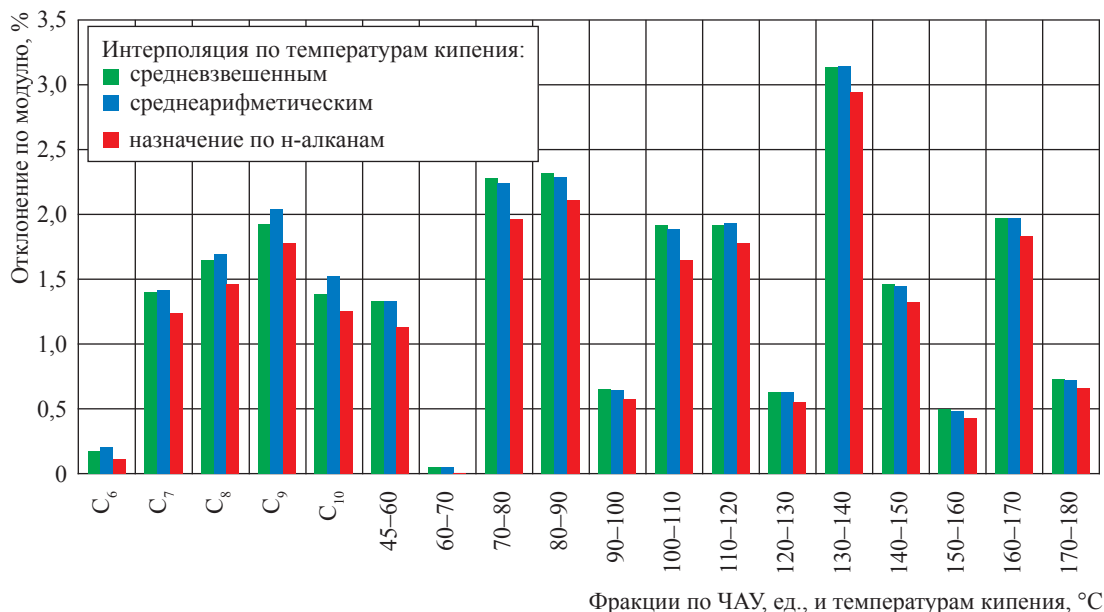


Рис. 5. Сравнение массовых относительных по н-бутану коэффициентов чувствительности узких фракций углеводородов с «истинными» значениями

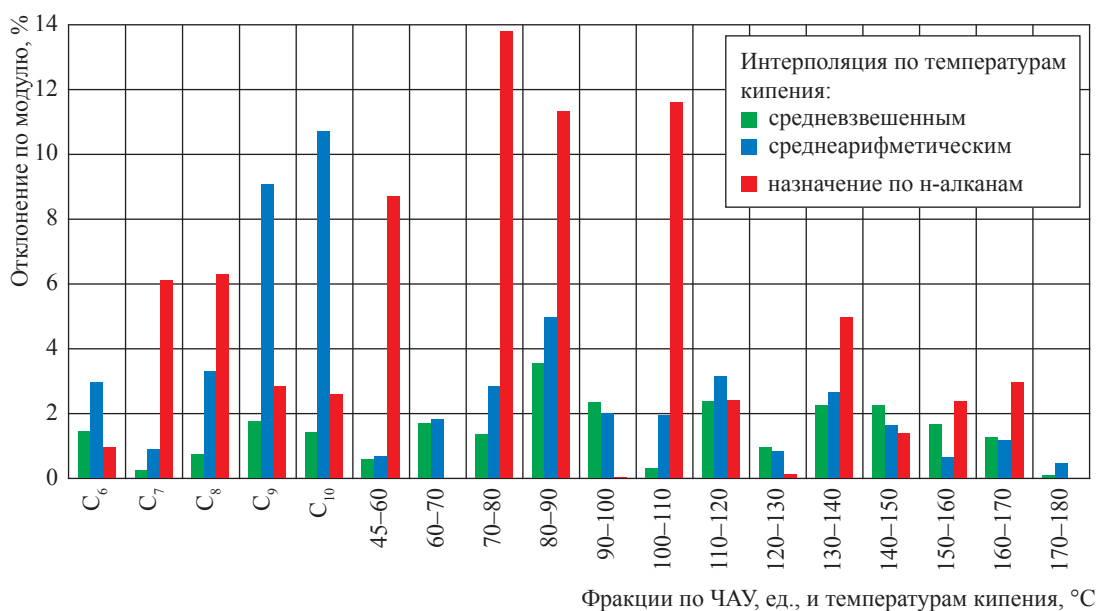


Рис. 6. Сравнение молярных относительных по н-бутану коэффициентов чувствительности узких фракций углеводородов с «истинными» значениями

быть включена в стандартное программное обеспечение интегратора. При ее отсутствии осуществление такого поиска проблематично. В этом случае придется допустить использование среднеарифметических температур кипения фракций по их номинальным диапазонам.

Для проверки корректности вышеизложенных положений по экспериментально полученным индивидуальным составам бензиновой фракции сырья Уренгойского завода по подготовке конденсата к транспорту (ЗПКТ) рассчитаны «истинные» (средневзвешенные) температуры кипения и относительные по н-бутану коэффициенты чувствительности узких фракций, ранжированных по температурам кипения и ЧАУ. Для сравнения коэффициенты чувствительности этих же фракций вычислены методом интерполяции зависимости коэффициентов чувствительности нормальных алканов от их температур кипения по среднеарифметическим и средневзвешенным температурам кипения фракций, а также их отклонения от «истинных» значений. Кроме того, рассчитаны отклонения от «истинных» значений для коэффициентов чувствительности, «присвоенных» фракциям по входящим в них нормальным алканам (рис. 5, 6).

На представленных диаграммах (см. рис. 5, 6) очевидно приемлемое (преимущественно в пределах 2 %) совпадение массовых коэффициентов чувствительности, вычисленных всеми опробованными способами, со средневзвешенными значениями. Для молярных коэффициентов минимальные отклонения от «истинных» значений дает интерполяция

по средневзвешенным температурам кипения, максимальные – присвоение фракциям значений коэффициентов, полученных для нормальных алканов, входящих в эти фракции. При этом для фракций, выделенных по температурам кипения, результаты интерполяции по среднеарифметическим и средневзвешенным значениям температур кипения достаточно близки, однако для фракций по ЧАУ ошибки интерполяции по среднеарифметическим значениям температур кипения существенно выше.

Наряду с определением КФС весьма важное значение имеет корректное установление молярной массы фракций. Через эту величину связаны КФС, выраженные в молярной и массовой долях, а также молярный и массовый коэффициенты чувствительности. Молярная масса необходима и для всех термодинамических расчетов.

На рис. 7 представлены зависимости молярных масс углеводородов различного строения от температур кипения.

Представленная диаграмма свидетельствует о зависимости молярных масс фракций от их группового состава. Для легких фракций (ЧАУ ≤ 10 , температуры кипения не выше 180 °С) современная хроматография позволяет определить индивидуальные (и групповые) составы, по которым легко рассчитать «истинные» значения молярных масс классическим аддитивным способом. Для более тяжелых фракций такой возможности не существует, а имеющиеся экспериментальные и расчетные методы определения молярных масс

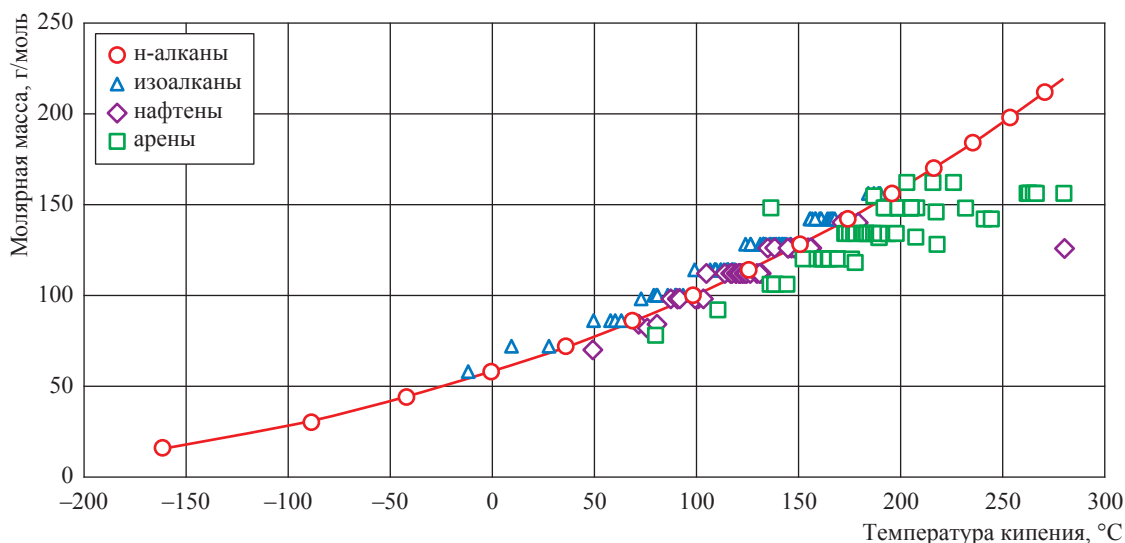


Рис. 7. Молярные массы индивидуальных углеводородов различного строения

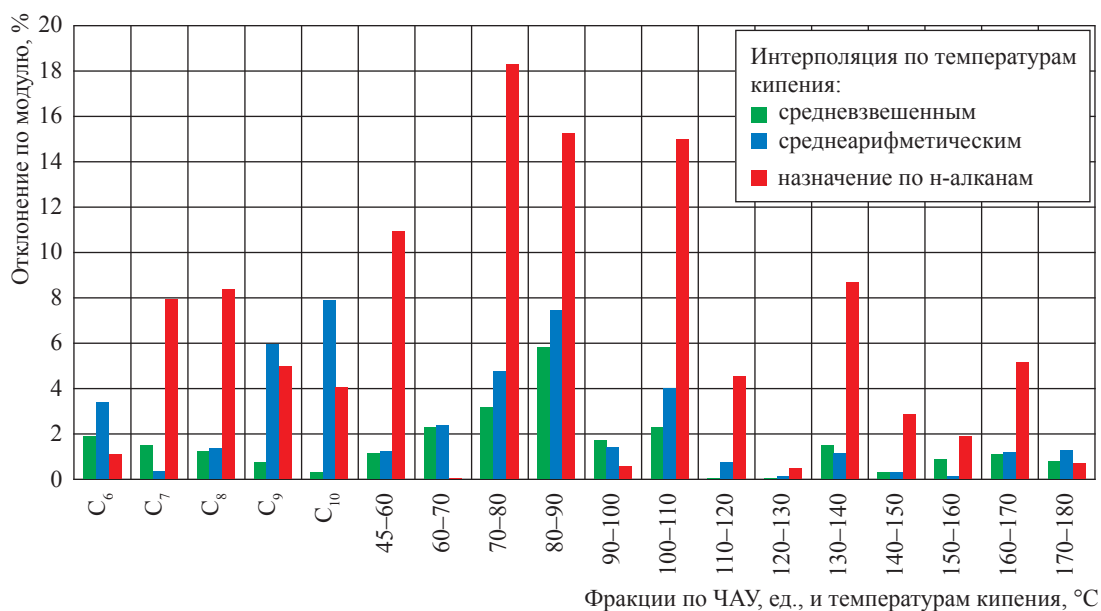


Рис. 8. Сравнение молярных масс фракций углеводородов с «истинными» значениями

недостаточно точны. При этом для измерения или расчета (по другим свойствам) молярных масс фракций необходимо их физически выделить в достаточном объеме, что осуществимо только методом ректификации. Однако эффективность ректификационного фракционирования на порядки уступает эффективности разделения при хроматографии. В результате состав ректификационных фракций существенно «размыт» (пределы кипения обычно в пять-семь и более раз превышают номинальные) по сравнению с практически «идеальным» составом хроматографических фракций.

Естественно, полученные для ректификационных фракций свойства можно лишь условно распространять на хроматографические фракции. Поэтому для определения молярной массы хроматографических фракций необходимы методы, базирующиеся на хроматографии (например, хромато-масс-спектрометрии). Возможна разработка и специальных экспериментально-расчетных способов. Учитывая, что такие ресурсы у большинства лабораторий отсутствуют, можно временно рекомендовать простой и доступный метод установления молярных масс фракций интерполяцией зависимости молярных масс нормальных алканов от их температур кипения для средневзвешенного значения температур кипения фракций, что логично следует из разнознакового отклонения от их тренда молярных масс различных групп углеводородов (см. рис. 7).

Для проверки возможности применения предложенной экспресс-методики и оценки ее вероятных ошибок проведены сравнения значений молярных масс легких фракций сырья Уренгойского ЗПКТ, вычисленных по индивидуальному составу фракций («истинные» значения) и интерполяционными методами для средневзвешенных и среднеарифметических значений температур кипения фракций (рис. 8).

Очевидно, что наиболее высокую точность обеспечивает интерполяция по средневзвешенным температурам кипения. Для температурных фракций соизмеримую точность обеспечивает и интерполяция по среднеарифметическим температурам кипения, но для фракций, выделенных по ЧАУ, ее применение значительно повышает погрешность расчетов. Присвоение же фракциям молярных масс входящих в них нормальных алканов неприемлемо, поскольку приводит к грубым ошибкам почти для всех фракций.

Таким образом, на основании изложенных сведений можно утверждать, что для повышения достоверности хроматографических определений КФС ЖУ необходимо:

1) периодически проводить контрольный анализ стандартных образцов (эталонных) для проверки коэффициентов чувствительности компонентов во всем рабочем диапазоне температур кипения определяемых фракций;

2) коэффициенты чувствительности и молярные массы фракций анализируемых ЖУ определять методом интерполяции зависимостей коэффициентов чувствительности и молярных масс компонентов эталонов от их температур кипения по средневзвешенным температурам кипения фракций;

3) средневзвешенные температуры кипения фракций определять интерполяцией зависимости времени удержания нормальных алканов эталона от их температур кипения для средневзвешенного значения времени удержания фракций, которое соответствует точке на временной шкале хроматограммы, делящей пополам площадь интегрального пика фракции.

Список литературы

1. Арыстанбекова С.А. Современные методы газохроматографического анализа нестабильного газового конденсата / С.А. Арыстанбекова, А.Б. Волынский, И.А. Прудников. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2011. – 180 с.
2. Сакодынский К.И. Аналитическая хроматография / К.И. Сакодынский, В.В. Бражников, С.А. Волков и др. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
3. Гиошон Ж. Количественная газовая хроматография для лабораторных анализов и промышленного контроля: в 2 ч. / Ж. Гиошон, К. Гийемен; пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – Ч. I. – 582 с.

Studying the sensitivity coefficients during chromatographic analysis of hydrocarbon mixtures aimed at improving determination of the component-fractional compositions of the raw gas condensates

A.G. Kasperovich¹*, Y.V. Mamontova², T.A. Ogibalova³

¹ Gazprom Pererabotka LLC, Bld. 1, Ostrovskogo street, Surgut, Tyumen Region, Khanty-Mansi Autonomous Area – Yugra, 628408, Russian Federation

² TyumenNIIgiprogaz LLC, Bld. 2, Vorovskogo street, Tyumen, 625019, Russian Federation

³ SRDI Oil&Gas «Peton», Bld. 60, Est. 1, prospekt Salavata Yulayeva, Ufa, Republic Bashkortostan, 450071, Russian Federation

* KasperovichAG@gpp.gazprom.ru

Abstract. The ambiguity of the procedures and the lack of strict measurement-accuracy requirements in the actual regulations for chromatographic determination of component-fractional composition regarding raw gas condensates and their commercial products create prerequisites for volatility of raw-material compositions measured in different laboratories.

The analysis of the relative molar and mass sensitivity coefficients for components in encrypted samples of gas and liquid hydrocarbon mixtures according to the results of inter-laboratory chromatographic studies revealed a satisfactory agreement between the experimental and theoretical values for the flame ionization detectors in the middle range of compositions and their considerable divergence for most light and heavy components. Possible reasons for these phenomena are indicated.

Necessity to control sensitivity coefficients based on periodic analysis of reference materials is shown. Possibility to find out sensitivity coefficients and molar masses of analyzed hydrocarbon fractions by interpolating correlations between sensitivity coefficients and molar masses of normal alkanes (being the components of reference materials) and their boiling points according to average boiling points is substantiated with estimation of measurements' accuracy. Procedure for determination of named values during integration of fraction peak areas is suggested.

Keywords: component-fractional structure, hydrocarbon type content, certified reference material, sensitivity coefficients, molar mass, boiling point, retention time, chromatographic determination.

References

1. ARYSTANBEKOVA, S.A., A.B. VOLYNSKIY, I.A. PRUDNIKOV. *Modern methods for gas-chromatographic analysis of a volatile gas condensate* [Sovremennyye metody gazokhromatograficheskogo analiza nestabilnogo gazovogo kondensata]. Moscow: Gazprom VNIIGAZ LLC, 2011. (Russ.).
2. SAKODYNSKIY, K.I., V.V. BRAZHNIKOV, S.A. VOLKOV et al. *Analytic chromatography* [Analiticheskaya khromatografiya]. Moscow: Khimiya, 1993. (Russ.).
3. GUIOCHON, Georges and Claude L. GUILLEMIN. *Quantitative gas chromatography for laboratory analysis and on-line control* [Kolichestvennaya gazovaya khromatografiya dlya laboratornykh analizov i promyshlennogo kontrolya]: in 2 pts. Translated from English. Moscow: Mir, 1991, pt. I. (Russ.).