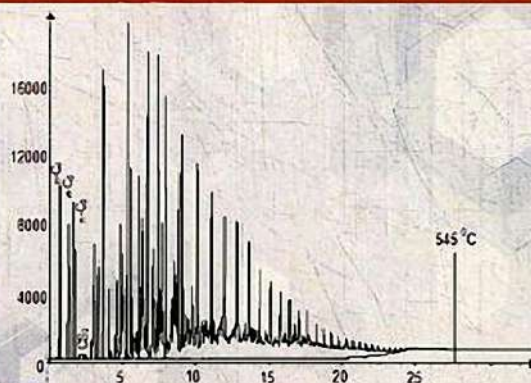


СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина, А. Б. Волынский



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

С. А. АРЫСТАНБЕКОВА, М. С. ЛАПИНА,
А. Б. ВОЛЫНСКИЙ

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Монография



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 66
ББК 35я73

А 89 Арыстанбекова С. А. Современные методы анализа легкого углеводородного сырья и продуктов его переработки : монография / С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина, А. Б. Волынский. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 340 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4394-9

В монографии рассмотрены современные подходы к определению полного химического состава «жирных» углеводородных газов (попутного нефтяного газа и газа сепарации), нестабильного газового конденсата (НГК) и стабильного газового конденсата, сжиженных углеводородных газов, широкой фракции легких углеводородов и дистиллятов, развитые в химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ». Основное внимание авторов уделено методам определения углеводородного состава, включая высококипящие углеводороды (до C_{44}), индивидуальных серосодержащих соединений (сероводорода, меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов, производных тиофена и т. д.), а также неорганических газов и метанола. Наряду с классическими подходами к анализу проб НГК в монографии рассмотрены методы анализа, основанные на прямой подаче проб под давлением до 10 МПа в газовый хроматограф. Разработанные методики анализа в максимальной степени унифицированы с действующими международными стандартами. В монографии также рассмотрены такие важные вопросы, как расчет состава пластового газа (сырье газоконденсатных месторождений) и определение примесей ртути в природном газе.

Издание предназначено для аспирантов и студентов направлений подготовки и специальностей, входящих в УГСН «Химия», «Химические технологии», а также для широкого круга специалистов и сотрудников производственных и испытательных лабораторий нефтегазового профиля.

УДК 66
ББК 35я73

Рецензент

Я. И. ЯШИН — доктор химических наук, профессор, руководитель отдела исследований и разработок Департамента инжиниринга ООО «Интерлаб».

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020
© Коллектив авторов, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

ВВЕДЕНИЕ

Потребительские качества производимой в промышленных масштабах продукции регламентируются различными нормативно-техническими документами (НТД) различного уровня. Технические регламенты, которые содержат допустимые уровни нормируемых в продукте характеристик, в Европейском союзе и Евразийском экономическом (Таможенном) союзе являются обязательными. Основная цель технических регламентов — обеспечить безопасность важнейших аспектов человеческой деятельности (личную безопасность граждан — контроль за содержанием токсичных веществ, стабильность технологических процессов — требования к сырью, безаварийную работу транспорта и энергетики с минимальной нагрузкой на экологию — требования к топливу) и т. д. Прописанные в техрегламентах НТД (ISO, EN, ГОСТ, ГОСТ Р и т. д.) с описанием методов (методик) определения нормируемых в различных объектах показателей также являются обязательными. Хотя остальные НТД такого рода формально не носят обязательного характера, добровольность их весьма условная...

Таким образом, почти на каждый изготовленный в результате человеческой деятельности предмет (либо на сырье для его изготовления) имеется методика определения химического состава, изложенная в виде соответствующего НТД. Разработка методик определения химического состава — одна из основных задач аналитической химии [1].

Фундаментальные исследования в области аналитической химии в СССР выполнялись на мировом уровне. Например, для выполнения атомной программы в свое время потребовалось разработать огромное число оригинальных методик анализа как самих ядерных материалов, так и «сопутствующих» тугоплавких материалов, веществ высокой чистоты и т. д. Советские ученые внесли огромный вклад в развитие теории газовой хроматографии, которая является основным методом определения химического состава углеводородного сырья и продукции. Монографии ведущих советских хроматографистов — В. Г. Березкина, Я. И. Яшина, А. В. Киселева и др. — неоднократно издавались ведущими зарубежными издательствами (например, [2]–[7]).

Между тем уровень прикладной аналитической химии в СССР, отражаемый в НТД на методы анализа, был относительно низким. В частности, в 1990 г. Гольберт и Вигдергауз [8] писали: «Целесообразно еще раз отметить парадоксальную ситуацию, заключающуюся в том, что в ряде нормативных документов, в том числе государственных общесоюзных стандартах (со сроком действия до 1991–1994 гг.), предусмотрено использование устаревших методик и сорбентов. ...Для определения углеводородного состава сжиженных газов (ГОСТ 10679-76) предусматривается использование трепела Зикеевского карье-

ра». Любопытно, что спустя 28 лет после выхода этой монографии ГОСТ 10679-76 все еще сохраняет статус «действующий»...

К сожалению, и ряд других российских НТД, содержащих методики анализа сырья и продукции газовой промышленности, отстают от мирового уровня. Они рассмотрены в главе 1 вместе с международными аналогами. До недавнего времени для такого важнейшего сырья газовой промышленности, как нестабильный газовый конденсат, российские нормативные документы отсутствовали вовсе (в лучшем случае имелись НТД отдельных дочерних обществ ПАО «Газпром»). Для пластового газа (сырья газоконденсатных месторождений) отсутствуют даже международные стандарты. По-видимому, за рубежом его состав определяют по НТД добычных компаний, но они являются недоступными для отечественных производителей.

Химико-аналитическая лаборатория (ХАЛ) была образована в ООО «ВНИИГАЗ» в 2006 г. Главной задачей лаборатории является развитие методов химического анализа по всей технологической цепочке — от газоконденсатного сырья до товарных продуктов газо- и нефтепереработки. При этом основное внимание уделялось наиболее сложным по составу и наименее изученным видам сырья, а именно нестабильному и стабильному газовому конденсату, пластовому газу и попутному нефтяному газу. Что касается нефтепродуктов, основное внимание было сосредоточено на методах анализа широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газов (пропан — бутан).

Для решения этих задач в лаборатории используют различные варианты газовой хроматографии. Большое внимание в ХАЛ также уделяется определению примесей ртути в природном газе методом атомно-абсорбционной спектрометрии холодного пара.

В основу деятельности ХАЛ были положены следующие принципы:

- разработка оригинальных методик химического анализа, отвечающих современному уровню развития аналитической химии;
- метрологическая аттестация разработанных методик анализа и их включение в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений;
- максимальная гармонизация разрабатываемых НТД с международными стандартами;
- практическая помощь аналитическим лабораториям дочерних обществ ПАО «Газпром» в освоении разработанных НТД.

В 2011 г. сотрудниками химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ» опубликована монография [9], посвященная методам анализа нестабильного газового конденсата. В данной монографии рассмотрены основные результаты работы сотрудников лаборатории за все время ее существования.

Мы приносим искреннюю благодарность коллегам, которые помогли нам в создании этой монографии. В первую очередь это сотрудницы химико-аналитической лаборатории (Е. А. Шевцова, А. И. Гюрджиян) и сотрудники ЗАО СКБ «Хроматэк» — В. С. Устюгов, А. Р. Мусин и А. И. Алмаметов. Мы выражаем особую признательность Я. И. Яшину за его внимание и поддержку данной работы.

СОКРАЩЕНИЯ

ААС — атомно-абсорбционная спектрометрия
АГПЗ — Астраханский газоперерабатывающий завод
АФС — атомно-флуоресцентная спектрометрия
АЭД — атомно-эмиссионный детектор
БТ — бутан технический
ГПП — газ горючий природный
ГГ — градуировочный график
ГД — газ дегазации
ГКИ — газоконденсатные исследования
ГКС — газоконденсатная смесь
ГКМ — газоконденсатное месторождение
ГН — газ-носитель
ГПЗ — газоперерабатывающий завод
ГПУ — газопромысловое управление
ГС — газ сепарации
ГСО — государственный стандартный образец
ГФУ — газофракционирующая установка
ГХ — газовая хроматография
ДК — дегазированный конденсат
ДТП — детектор по теплопроводности
ЗПКТ — завод по подготовке конденсата к транспорту
ЗСК — завод стабилизации конденсата
ИТК — истинных температур кипения (кривая)
ИГХР — имитированная газохроматографическая разгонка
КГФ — конденсатогазовый фактор
КК — капиллярная колонка
КН — насадочная колонка
КрПТ — кран поршневого типа
МВН — метод внутренней нормализации
МВИ — методика выполнения измерений
МГ — магистральный газопровод
НГК — нестабильный газовый конденсат
НГКС — нефтегазоконденсатная смесь
НГКМ — нефтегазоконденсатное месторождение
НТД — нормативно-технический документ (документы)

НФ — неподвижная фаза
ОГПЗ — Оренбургский газоперерабатывающий завод
ПИД — пламенно-ионизационный детектор
ПНГ — попутный нефтяной газ
ПО — пробоотборник
ППТ — пробоотборник поршневого типа
ПТ — пропан технический
ПФД — пламенно-фотометрический детектор
СГК — стабильный газовый конденсат
СО — стандартный образец
СПБТ — смесь пропана и бутана технических
ПБФ — сжиженная пропан-бутановая фракция
ССС — серосодержащие соединения
СУГ — сжиженные углеводородные газы
ТК — технический комитет
ТУ — технические условия
УВС — углеводородное сырье
УДК — установка дезанизации конденсата
УКПГ — установка комплексной подготовки газа
УПКТ — установка подготовки конденсата к транспорту
УПС — установка подготовки сырья
УПСВ — установка предварительного сброса воды
УСК — установка стабилизации конденсата
ФИФОЕИ — Федеральный информационный фонд
по обеспечению единства измерений
ХЛД — хемилюминесцентный детектор
ШФЛУ — широкая фракция легких углеводородов

Глава 1

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

Любая серьезная исследовательская работа начинается с анализа литературы. В противном случае очень велик риск «изобрести велосипед». Это положение в полной мере применимо к работам по созданию методик химического анализа и НТД на их основе.

«Идеальная» методика химического анализа должна одновременно отвечать следующим требованиям:

- низкий предел обнаружения;
- низкая погрешность определения;
- высокая надежность (варьирование матрицы анализируемой пробы и незначительная нестабильность работы *исправной* аппаратуры не должны оказывать значимого влияния на получаемые результаты);
- доступность (низкая стоимость) применяемого оборудования и реактивов;
- умеренные требования к квалификации аналитиков (либо наличие большого числа специалистов с достаточно высокой квалификацией);
- высокая скорость выполнения определений;
- безопасность выполнения анализа;
- возможность автоматизации;
- экологичность.

Иногда к методикам химического анализа могут возникать дополнительные требования — возможность проведения непрерывного анализа, проведение измерений в полевых условиях и т. д. Профессиональным аналитикам хорошо известно, что «идеальных» методик химического анализа не существует в принципе (как нет материального воплощения и всех прочих идеалов). Любая реальная методика анализа представляет собой некий компромисс по всем перечисленным выше факторам. (Незнание — истинное либо мнимое — этой истины является основным источником замечаний на различных стадиях согласования проекта НТД.) Похоже, что ближе всего к «идеальным методикам» подходят методики анализа, приводимые в соответствующих нормативных документах.

Поэтому ниже основное внимание уделено анализу действующих НТД, независимо от их принадлежности. Анализу оригинальных научных работ, часто выполненных на уникальной несерийной аппаратуре (либо посвященных решению узкоспецифических задач), уделено второстепенное внимание. Такой подход к анализу литературных данных способствует гармонизации разрабатываемых НТД с их зарубежными аналогами (в ст. 12 Федерального закона № 184-ФЗ «О техническом регулировании» указано о необходимости применения международного стандарта как основы разработки национального стандарта, за исключением случаев, если такое применение признано невозможным).

В данной главе проанализированы НТД по определению в газообразном и жидком углеводородном сырье, а также в нефтепродуктах (рис. 1.1) следующих компонентов:

- углеводороды C_1 – C_{44+B} ;
- неорганические газы (азот, кислород, диоксид углерода, сероводород, серооксид углерода);
- органические серосодержащие компоненты (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и др.);
- метанол;
- ртуть (только в природном газе).



Рис. 1.1

Упрощенная схема первичной переработки газоконденсатного сырья

Необходимо подчеркнуть, что нами не ставилась задача определения в анализируемых жидких пробах индивидуальных углеводородов тяжелее пентанов, а также проведение структурно-группового анализа проб (т. е. определение групп алканов, изоалканов, наftenов и ароматических углеводородов). Такие исследования обычно проводят при исследовании генезиса нового месторождения. Детальная (хотя и несколько устаревшая) информация по соответствующим методам исследований приведена в монографии [10], а по составам газоконденсатного сырья — в монографии [11]. Современные методики определения индивидуального углеводородного состава, а также проведения структурно-группового анализа могут быть найдены, в частности, в НТД, посвященных анализу бензинов. Мы также не рассматривали определение воды и солей металлов в углеводородном сырье (УВС) и нефтепродуктах.

Для более четкого определения некоторых типов УВС, для которых в литературе отсутствуют общепринятые термины (либо для общепринятых терминов существует несколько различных трактовок), рассмотрим данный вопрос более детально [12].

1.1. ТЕРМИНОЛОГИЯ СЫРЬЯ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ — НАСТОЯЩЕЕ ПОЛОЖЕНИЕ

Роль терминологии в науке исключительно важна. Во-первых, без общепринятой терминологии значительно затрудняется общение ученых, работающих в одной и той же области науки. Во-вторых, четкие корректные определения способствуют системному подходу при проведении исследований, в то время как неточная терминология их осложняет.

Развитие терминологии в любой области науки является сложным процессом, включающим в себя несколько важных аспектов:

- исторический (широкое применение терминов, предложенных родоначальниками данного научного направления, хотя дальнейшие исследования могут показать, что данные термины недостаточно точны);
- приоритетный (часто исследования по перспективным направлениям проводятся одновременно в нескольких организациях независимо друг от друга, и введение собственной терминологии является одним из доказательств приоритета данной группы);
- зарубежный (различные варианты перевода общепринятых в мировом научном сообществе терминов);
- лингвистический, обусловленный постоянным процессом изменения самого русского языка (например, русское слово с латино-английскими корнями «аквалангист» в настоящее время практически вытеснено сугубо английским «дайвер»).

При переходе от фундаментальных научных исследований к их практическим приложениям появляются новые факторы, влияющие на формирование системы терминов. Например, с точки зрения технологических регламентов производства, а также маркетинга важно, относится ли данный продукт к категории «товарных». Влияние *экономических аспектов* на формирование *научной терминологии* особенно значимо в нефтегазовой отрасли, в которой важнейшую роль играет оценка запасов углеводородов, учет добываемого сырья и получаемой продукции, налогообложение и т. д.

1.1.1. ОСНОВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ ПО ТЕРМИНОЛОГИИ ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Промышленная разработка газоконденсатных месторождений (ГКМ) началась сравнительно недавно. Для оценки потенциала месторождения необхо-

димо проведение комплекса исследований, включающих в себя определение состава добываемого сырья, газогидродинамических исследований скважин, проведение PVT-экспериментов и т. д. В настоящее время официальным российским нормативным документом, по которому проводятся газоконденсатные исследования (ГКИ), является инструкция [13]. Используемую в ней систему терминов было бы логично рассматривать в качестве «отправной точки». Но, к сожалению, [13] не содержит четкого перечня применяемых терминов.

Большой вклад в терминологию ГКИ сделан Н. В. Долгушиным. В его монографии [14] приведено 67 литературных ссылок, большая часть которых в той или иной степени имеет отношение к рассматриваемой проблеме. Достоинством работ Н. В. Долгушина по систематизации терминологии ГКИ является внимательное отношение к подходам, развитым применительно к терминологии добычи природного газа и нефти.

Следующим по времени ключевым документом по терминологии ГКИ является СТО Газпром 041 [15], разработанный ООО «ВНИИГАЗ» и ООО «Газпром развитие». ГОСТ Р 53521 [16] разработан ООО «Газпром развитие» и посвящен в основном переработке природного газа. Однако без некоторых основополагающих терминов выстроенная система «повисала в воздухе», поэтому авторы [16] также кратко остановились на описании сырья ГKM. При этом в [16] оговорено: «Термины, установленные настоящим стандартом, рекомендуются для применения во всех видах документации и литературы **в области переработки природного газа**, входящих в сферу работ по стандартизации и/или использующих результаты этих работ». К сожалению, на практике этому примечанию не уделяют должного внимания.

В 2010 г. выпущена Р Газпром 086 «Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин» в двух томах [17], [18]. Хотя в качестве разработчика этого документа указан ООО «Газпром ВНИИГАЗ», в его написании также принимали участие ведущие специалисты РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, ООО «Газпром добыча Уренгой» и других организаций. В [17], [18] приведен 51 термин, имеющий прямое отношение к ГКИ.

СТО Газпром 5.40 «Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава» [19] (разработчик — ООО «Газпром ВНИИГАЗ») посвящен решению относительно узкой аналитической задачи и содержит 16 терминов.

В 2012 г. вышел ГОСТ Р 54910 «Залежи газоконденсатные и нефтегазоконденсатные. Характеристики углеводородов газоконденсатные. Термины и определения» [20] (24 термина). ГОСТ Р 54910 [20] разработан ОАО «Газпром промгаз» с участием ведущих специалистов ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

Детальный анализ всех терминов, используемых при проведении ГКИ, выходит за рамки данной работы. Мы остановимся только на терминах, обозначающих ключевые объекты химического анализа при проведении ГКИ — пластовом газе и нестабильном газовом конденсате. Основное внимание будет уделено трактовке этих терминов в перечисленных выше основополагающих работах. В монографиях и журнальных публикациях по ГКИ можно найти и другие термины (либо эти же термины, но с оригинальными определениями).

1.1.2. ПЛАСТОВЫЙ ГАЗ

Как видно из таблицы 1.1, для обозначения сырья ГKM используют довольно широкий диапазон терминов и определений. Можно с уверенностью утверждать, что использование термина «природный газ» [13] вряд ли перспективно — для него имеются свои объекты. Наиболее широко применяемыми терминами являются «пластовый газ» и «газоконденсатная смесь». Здесь необходимо уточнить, что доступ к *реальному* пластовому газу (т. е. отбор проб сырья ГKM непосредственно из пласта) на практике применяется весьма редко из-за технических сложностей с отбором таких проб, их транспортировкой и анализом. Как правило, работают с продуктами первичной сепарации пластового газа, поднятого на поверхность, — газом сепарации и нестабильным газовым конденсатом (НГК). На основе полученных данных рассчитывают состав пластового газа, параметры PVT-экспериментов, оценивают запасы газоконденсатного месторождения и т. д. Хотя очевидно, что химический состав *добытого* пластового газа может отличаться от химического состава *реального* пластового газа.

Таблица 1.1

Термины и определения, используемые для обозначения сырья ГKM

№ п/п	Термин	Определение	Ссылка
1	Природный газ	—	[13]
2	Пластовый газ газоконденсатных залежей (по тексту [14] — пластовый газ)	Природная смесь углеводородных и неуглеводородных компонентов, входящих в состав газовой фазы в условиях пласта (с. 98)	[14]
3	Газожидкостная смесь из скважины (рис. 13, 15)	—	[14]
4	Пластовая смесь	Природная ископаемая смесь, состоящая из углеводородных и неуглеводородных компонентов, в том числе воды, а также механических примесей, добываемая из газовых, нефтегазовых, газонефтяных, газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений (залежей) (с. 1)	[15]
5	Газоконденсатная смесь (ГКС)	Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных залежей, содержащая газ горючий природный, конденсат газовый, воду и другие неуглеводородные компоненты (с. 2)	[15]
6	Газоконденсатная смесь (ГКС)	Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений или залежей, содержащая природный газ, газовый конденсат и неуглеводородные компоненты (с. 3)	[16]

№ п/п	Термин	Определение	Ссылка
7	Пластовый газ добываемый	Смесь углеводородных и неуглеводородных компонентов, извлекаемая из недр на поверхность в процессе разработки месторождения (с. 8)	[17]
8	Газоконденсатная смесь (ГКС)	Природная ископаемая газожидкостная смесь, добываемая из газоконденсатных и нефтегазо-конденсатных месторождений или залежей, содержащая природный газ, газовый конденсат и неуглеводородные компоненты (с. 5). <i>Примечание. Применительно к данному стандарту для обозначения ГКС используется термин «пластовый газ»</i>	[19] (по [16])
9	Пластовый газ (Нрк. <i>пластовая газоконденсатная смесь</i>)	Пластовый флюид, содержащий горючий газ и конденсат, находящийся в пластовых условиях в газообразном состоянии (с. 4)	[20]

Наиболее логичным решением проблемы представляется использование двух терминов для обозначения сырья ГKM — собственно «пластовый газ» (в пласте) и предложенный в [17] «пластовый газ добываемый» (т. е. поднятый на поверхность и поступающий в первичный сепаратор), каждый из которых четко определяет свой объект. Термин «газоконденсатная смесь», возможно, лучше всего подходит для искусственных смесей — имитаторов пластового газа, которые используют для проведения PVT-исследований.

1.1.3. НЕСТАБИЛЬНЫЙ ГАЗОВЫЙ КОНДЕНСАТ

Из таблицы 1.2 видно, что ситуация с жидким продуктом первичной сепарации добытого пластового газа несколько лучше. (Еще лучше ситуация с газообразным продуктом первичной сепарации, за которым прочно закрепился термин «газ сепарации».)

Термин «сырой конденсат» в современной литературе практически не используют. Наиболее широко применяется термин «нестабильный газовый конденсат» (с некоторыми вариациями); правда, определения этого термина различаются весьма существенно.

Определения, содержащие формулировку «отвечающий требованиям соответствующего стандарта», не всегда применимы к реальному НГK. Действительно, без лабораторных исследований сложно сказать, отвечает требованиям соответствующего стандарта или нет НГK на выходе из первичного сепаратора. И если не отвечает, то называть такой продукт «нестабильным газовым конденсатом» по [15]–[17], [19] уже некорректно. Этот вопрос снимается достаточно просто — введением термина «товарный нестабильный газовый конденсат».

Таблица 1.2

**Термины и определения, используемые для обозначения жидкого продукта
первичной сепарации добытого пластового газа**

№ п/п	Термин	Определение	Ссылка
1	Сырой конденсат	—	[13]
2	Сырой конденсат	Жидкая фаза, выделяющаяся в пласте и сепараторах из пластового газа и состоящая из конденсатообразующих компонентов, в которых растворены газовые (с. 98)	[14]
3	Конденсат газовый	Жидкая смесь, состоящая из парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов широкого фракционного состава, содержащая также примеси неуглеводородных компонентов, получаемая в технологическом процессе разделения газоконденсатной смеси. <i>Примечание. В зависимости от степени разделения и переработки газоконденсатной смеси конденсат газовый подразделяют на нестабильный и стабильный (с. 3)</i>	[15]
4	Конденсат газовый нестабильный (КГН)	Конденсат газовый, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды и направляемый на переработку с целью выделения углеводородов C_1 – C_4 и очистки от примесей (воды, хлористых солей, сернистых и других соединений), отвечающий требованиям соответствующего стандарта (с. 3)	[15]
5	Нестабильный газовый конденсат	Газовый конденсат, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды, направляемый на переработку с целью очистки от примесей и выделения углеводородов C_1 – C_4 , отвечающий требованиям соответствующего нормативного документа (с. 3)	[16]
6	Конденсат газовый нестабильный (КГН)	Конденсат газовый, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды и направляемый на переработку с целью выделения углеводородов C_1 – C_4 и очистки от примесей (воды, хлористых солей, сернистых и других соединений), отвечающий требованиям соответствующего стандарта (с. 6)	[17] (по [15])
7	Нестабильный газовый конденсат	Газовый конденсат, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды, направляемый на переработку с целью очистки от примесей и выделения углеводородов C_1 – C_4 , отвечающий требованиям соответствующего нормативного документа (с. 5)	[19] (по [15])
8	Нестабильный конденсат (газо-конденсатных и нефтегазо-конденсатных залежей)	Конденсат, содержащий в растворенном виде газообразные углеводороды и неуглеводородные компоненты, выделяющиеся при приведении его к стандартным условиям (с. 5)	[20]

Касперович и Магарил [21] для обозначения НГК предложили термин «нестабильные жидкие углеводороды» (НЖУ), который используют, в частно-

сти, в СТО ТюменНИИгипрогаз 02-04-2009 [22]. Этот термин нельзя признать удачным сразу по двум веским причинам.

1. В большинстве определений, приведенных в таблице 1.1 [15]–[17], [20], четко указано, что сырье ГKM содержит как углеводороды, так и неуглеводородные компоненты. Это утверждение справедливо и по отношению к НГK. Таким образом, при использовании термина НЖУ в углеводороды попадают азот, углекислый газ, сероводород, меркаптаны, другие серосодержащие соединения и т. д. (По этой же причине следует признать неудачным предлагаемый специалистами филиала ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухте для обозначения конденсата и нефти термин «жидкие углеводороды» [23].)

2. В науке термин «нестабильный» принято использовать применительно к соединениям (изотопам), которые самопроизвольно разлагаются (изменяют свой химический состав) при нормальных условиях, без участия других факторов. Применение этого термина к газонасыщенному при высоком давлении неустойчивому конденсату вполне оправдано — при атмосферном давлении происходит дегазация и химический состав НГK изменяется. Но, согласно современной органической химии, самопроизвольно разлагающиеся углеводороды — это нонсенс.

1.2. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ

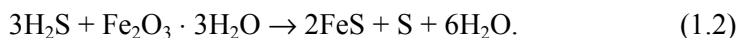
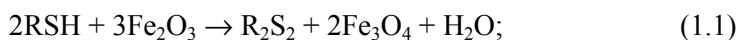
Результаты химического анализа в значительной степени зависят от правильного отбора проб. Важно, что ошибки, допущенные на этом этапе, обычно невозможно ни учесть, ни скомпенсировать. Еще одним важным аспектом является не только отбор представительной пробы, но и сохранение ее первоначального состава до лабораторного анализа. В НТД по отбору проб сохранению в пробе химически активных примесей (таких как серосодержащие соединения — ССС) часто уделяется недостаточное внимание. Ниже кратко рассмотрены НТД, посвященные отбору проб углеводородного сырья и продукции, находящихся под повышенным рабочим давлением, независимо от их агрегатного состояния.

1.2.1. ТРЕБОВАНИЯ К ПРОБООТБОРНИКАМ

В первую очередь выбор материала для пробоотборника (ПО) обусловлен требованиями безопасности. Давление газа горючего природного (ГГП) в магистральном газопроводе может превышать 10 МПа. Давление НГK на выходе из сепаратора обычно ниже, но после достижения пробоотборником с пробой НГK комнатной температуры значение давления может приближаться к 15 МПа. Для безопасного транспорта и хранения отобранных проб ГГП и НГK пробоотборники изготавливают из металлов, чаще всего из нержавеющей стали. Стальные двухвентильные ПО объемом 150–400 см³ обычно рассчитаны на рабочее давление 5–21 МПа.

Нержавеющая сталь является относительно дешевым и весьма инертным в химическом отношении материалом. Поэтому она отвечает второму основному требованию, предъявляемому к материалу пробоотборника, — устойчивость к воздействию компонентов пробы. Однако необходимо иметь в виду, что следовые количества полярных веществ (метанола и воды) могут сорбироваться на стенках пробоотборников. О возможности адсорбции ССС на стенках пробоотборников прямо указано в ГОСТ 22387.2 [24].

Именно ССС являются основным источником повышенных требований к химической инертности материала пробоотборника. Несмотря на коррозионную стойкость нержавеющей стали, ее поверхность неизбежно содержит следы оксидов железа. При хранении проб наиболее реакционноспособные ССС (сероводород и меркаптаны RSH) могут взаимодействовать с ними по следующим схемам:



Степень снижения концентрации ССС в пробе под влиянием таких процессов зависит от целого ряда факторов — степени изношенности пробоотборника, срока хранения пробы до проведения анализа, начального содержания ССС в пробе и т. д. Например, микроконцентрации ССС в пробе могут быть полностью потеряны в результате их взаимодействия со стенками пробоотборника. Однако при начальном высоком содержании ССС в анализируемой пробе точно такие же потери по величине могут быть близки к погрешности анализа.

Поэтому для отбора проб углеводородного сырья и продукции, содержащих ССС, рекомендуется использовать пробоотборники с внутренней поверхностью из материала более инертного, чем нержавеющая сталь. Например, в ГОСТ 22387.2 [24] указано, что для отбора проб природного газа, содержащего ССС, необходимо использовать пробоотборники из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием.

Существенно более подробно этот вопрос рассмотрен в ISO 10715 [25] и созданном на его основе ГОСТ 31370 [26] (табл. 1.3). Следует отметить, что зачастую НТД не отражают последние достижения в своей области. Например, вместо стеклянных пипеток для отбора проб низконапорных серосодержащих газов часто используют пакеты, изготовленные из полимерного материала (тедлара) объемом до 20 л. Еще один современный подход — использование металлических пробоотборников с пассивированной (технологии Silcosteel, Sulfinert) внутренней поверхностью. В этом случае срок хранения проб может быть увеличен до 7 сут (ASTM D 5504 [27]).

Согласно ГОСТ 31370 [26], алюминиевые пробоотборники «пригодны условно» для отбора проб природного газа, предназначенных для определения примесей ССС. Между тем баллоны из сплавов на основе алюминия широко применяются (например, ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург) для поставки стандартных образцов состава на ССС, для которых гарантируется незначимое изменение концентрации компонентов в течение одного года. Высокая инерт-

ность алюминиевых пробоотборников обусловлена тончайшим слоем химически инертного оксида алюминия на поверхности металла. В то же время в Приложении J к ГОСТ 31370 [26] (Баллоны российского производства, рекомендуемые для отбора проб природного газа) указаны металлокомпозитные пробоотборники. На сайте фирмы-изготовителя (ООО «Элина-Т») указано, что внутренняя поверхность таких пробоотборников сделана из нержавеющей стали (никакой информации о дополнительной обработке не приводится). Следовательно, применительно к определению примесей ССС в природном газе такие пробоотборники «пригодны условно» (табл. 1.3).

Таблица 1.3

**Совместимость* материалов, используемых при отборе проб,
с компонентами природного газа (по ГОСТ 31370 [26])**

Материал	C_nH_m	CO_2	$CH_3OH,$ O_2	$H_2S,$ RSH	H_2O	He	Hg	$H_2,$ CO
Нержавеющая сталь	a	a	a	b	b	a	b	a
Стекло**	a	a	a	a	a	a	a	a
Тефлон***	b	b	b	a	c	c	c	b
Полиамид	a	a	b	a	c	a	c	a
Алюминий	a	a	a	b	b	a	c	a
Титан	a	a	a	a	a	a	a	a

* a — пригоден; b — пригоден условно; c — не рекомендуется.

** Стекло является высокоинертным материалом, но оно хрупкое и небезопасное для отбора проб при давлении выше атмосферного.

*** Политетрафторэтилен (тефлон) инертен, но может проявлять адсорбционные свойства. Кроме того, он проницаем, например, для воды, гелия и водорода. Покрытия из тефлона могут иметь дефекты, и поэтому части внутренней поверхности пробоотборника могут оказаться незащищенными.

Интересно, что, согласно ГОСТ 31370 [26], такие химически активные компоненты проб, как сероводород и ртуть, желательно определять непосредственно на месте отбора проб, поскольку даже применение ПО с инертными покрытиями не может гарантировать отсутствие адсорбции этих компонентов. В ASTM D 5504 [27] желательность определения ССС непосредственно на месте отбора пробы обуславливают устранением влияния разложения образца на получаемые результаты.

Кстати, ISO 10715 [25] является примером того, что даже международные НТД могут содержать неточности. Например, титан указан в качестве материала, пригодного для отбора проб, предназначенных для последующего анализа на ртуть. Между тем титан может образовывать с ртутью химические соединения (амальгамы) [28], что, несомненно, должно приводить к потерям ртути. Поэтому действующие НТД на определение ртути в природном газе [29]–[32] предусматривают определение ртути только в онлайн-режиме, без предварительного отбора проб. Аналогичная ситуация с определением воды в природном газе, которая интенсивно адсорбируется на любых материалах.

1.2.2. ПРОЦЕДУРА ОТБОРА ПРОБ

Детально описывать процедуры отбора проб, многие из которых общеизвестны, вряд ли целесообразно. Поэтому ниже рассмотрены только те аспекты, которые недостаточно изучены либо не получили широкого практического применения.

1.2.2.1. ОТБОР ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОБ

Основной НТД по отбору проб природного газа — ГОСТ 31370 (ISO 10715) [26]. В нем обращается внимание на эффект Джоуля — Томпсона, в результате которого снижение давления на каждые 0,1 МПа понижает температуру газа примерно на 0,5°C. Следовательно, если при отборе проб газа используют редуктор, снижение давления может приводить к конденсации тяжелых компонентов пробы. Обычный способ предотвращения конденсации тяжелых компонентов состоит в нагреве пробоотборного узла, компенсирующем падение температуры. Количество требуемой тепловой энергии будет зависеть от состава газа, степени снижения давления и температуры, скорости потока и др.

Тяжелые компоненты отобранной пробы могут частично конденсироваться в ПО в процессе транспортирования или хранения пробы до проведения анализа в лаборатории. Поэтому перед началом анализа пробу следует нагреть не менее чем на 10°C выше температуры источника (газового потока, из которого отобрана проба). Если температура источника не известна, то пробу следует нагреть не менее чем до 100°C. Для того чтобы гарантировать полноту повторного испарения тяжелых примесей, нагревание ПО следует продолжать в течение 2 ч, а при необходимости дольше. Для предотвращения повторного выпадения тяжелых компонентов анализируемой пробы газовые линии до хроматографа также необходимо нагревать.

Описанные выше операции не являются необходимыми при анализе товарного ГГП, содержащего минимальные примеси тяжелых компонентов. Однако при анализе неподготовленного УВС (особенно газа сепарации и газа дегазации) невыполнение этих требований может привести к занижению результатов по тяжелым углеводородам. Важно, что отбор проб газов с избыточным давлением не выше 0,2 МПа в металлические ПО проводить не рекомендуется. В первую очередь это вызвано небольшим объемом таких ПО, который обычно не превышает 1 л. Поэтому отобранной пробы может не хватить на проведение всех необходимых анализов. По ГОСТ 18954 [33] и ГОСТ 31370 [26] (приложение С) (аналог ISO 10715 [25]) отбор проб попутного нефтяного газа (ПНГ) с избыточным давлением не выше 0,2 МПа рекомендуется проводить в стеклянные газовые пипетки. Однако отбор проб газа в стеклянные пипетки большого объема в полевых условиях является весьма сложной задачей с практической точки зрения. Более практичным является отбор проб низконапорных газов в пакет объемом до 20 л, изготовленный из полимерного материала (тефлона, тедлара). Такой подход рекомендован в ряде зарубежных стандартов (ASTM D 5504 [27], ASTM D 6968 [34], ASTM D 6228 [35]).

1.2.2.2. ОТБОР ЖИДКИХ ПРОБ

В жидком виде отбирают сжиженные углеводородные газы — СУГ (пропан, бутан и их смеси), а также НГК. Проблемы, возникающие при отборе проб сжиженного природного газа, здесь не рассматриваются.

До недавнего времени в России отбор проб НГК в основном проводили по ГОСТ 14921 [36], регламентирующему отбор проб СУГ в двухвентильный пробоотборник. Однако данный НТД имеет ограниченную применимость к отбору проб НГК. Сброс 15–20% отобранной пробы СУГ, предписываемый в [36] для образования в пробоотборнике газовой шапки, вполне оправдан — таким образом повышается безопасность хранения и транспортировки проб. Свойства углеводородов СУГ близки между собой, поэтому сброс части пробы не приводит к искажению ее химического состава. Однако в НГК присутствуют как легкие (метан, этан), так и тяжелые (вплоть до C_{44}) углеводороды. Поэтому при частичном сбросе пробы НГК ее первоначальный состав изменится за счет потери преимущественно легких компонентов.

Не свободен от недостатков и относительно новый ГОСТ Р 55609 [37], посвященный отбору проб газового конденсата, СУГ и ШФЛУ в пробоотборники различного типа. В нем оговаривается, что пробоотборник должен быть заполнен жидкой фазой продукта на 80% от своего объема в условиях эксплуатации (п. 4.1.1). В то же время в п. 5.9.1 говорится: «Пробоотборники ПУ-400, ПУ-50, ПГО-400, ПГО-50, контейнер для проб с двумя клапанами и баллон постоянного давления с сифонным устройством применяют для отбора проб продукта, анализ состава которых не предполагает измерений молярной доли метана и этана. Для получения достоверных результатов измерений молярной доли метана и этана в составе продукта используют специализированные баллоны постоянного давления поршневого типа, их применяют и в автоматических пробоотборниках». Другими словами, пробы НГК допускается отбирать только в весьма дорогие и громоздкие ППТ. Между тем в ХАЛ дочерних обществ ПАО «Газпром» широко практикуется отбор проб НГК в двухвентильные пробоотборники (без слива части пробы). Такие пробоотборники с корпусом, выполненным из нержавеющей стали или титана, выдерживают давление до 21 МПа (максимальное давление в двухвентильном контейнере с пробой НГК, которое мы наблюдали, составляло около 15 МПа).

Единственный зарубежный НТД, описывающий методы отбора проб НГК, — стандарт GPA 2174 [38] (первая версия данного стандарта опубликована в 1974 г.), который предусматривал два возможных подхода к отбору проб:

- 1) отбор проб в пробоотборник поршневого типа;
- 2) отбор проб в двухвентильный пробоотборник:
 - 2а) методом вытеснения воды 1 (вытеснение 80% воды пробой НГК; слив оставшихся 20% воды);
 - 2б) методом вытеснения воды 2 (вытеснение 70% воды пробой НГК; слив 20% воды; 10% воды остается в цилиндре);
 - 2в) методом вытеснения этиленгликоля (вытеснение 80% этиленгликоля пробой НГК; слив оставшихся 20% этиленгликоля).

Наиболее универсальным является подход 1, который применим к пробам НГК любого состава. В этом случае для отбора проб используют пробоотборник поршневого типа, внутреннее пространство которого разделено на две герметичные части движущимся поршнем. Перед проведением отбора пробоотборник заполняют инертным газом до давления, по меньшей мере на 10% превышающего предполагаемое давление пробы. Затем пробоотборник заполняют пробой при контролируемом давлении, что обеспечивает ее хорошую представительность. При отборе проб НГК в двухвентильный пробоотборник согласно [38] возможны искажения состава пробы, вызванные растворением в замещаемой жидкости (особенно в воде) кислых компонентов пробы (сероводорода и диоксида углерода).

Только в 2002 г. в России появился НТД, регламентирующий отбор проб НГК [39]. Для отбора проб НГК двухвентильный пробоотборник присоединяют вертикально к пробоотборному устройству в соответствии с рисунком 1.2. Узел отбора проб 1 и пробоотборное устройство соединяют трубкой высокого давления 2, которую через вентиль 3 присоединяют к пробоотборнику 4. При отборе пробы давление в пробоотборнике измеряют с помощью манометра 5 и поддерживают регулирующим вентилем 6, после которого давление выходящего потока снижается до атмосферного. Жидкость, проходящую через вентиль 6, разгазируют при атмосферном давлении в сепараторе 7 и собирают в емкости 8. Таким образом, по [39] одновременно отбирают пробу НГК в пробоотборник 4 и стабилизированный конденсат в емкость 8.

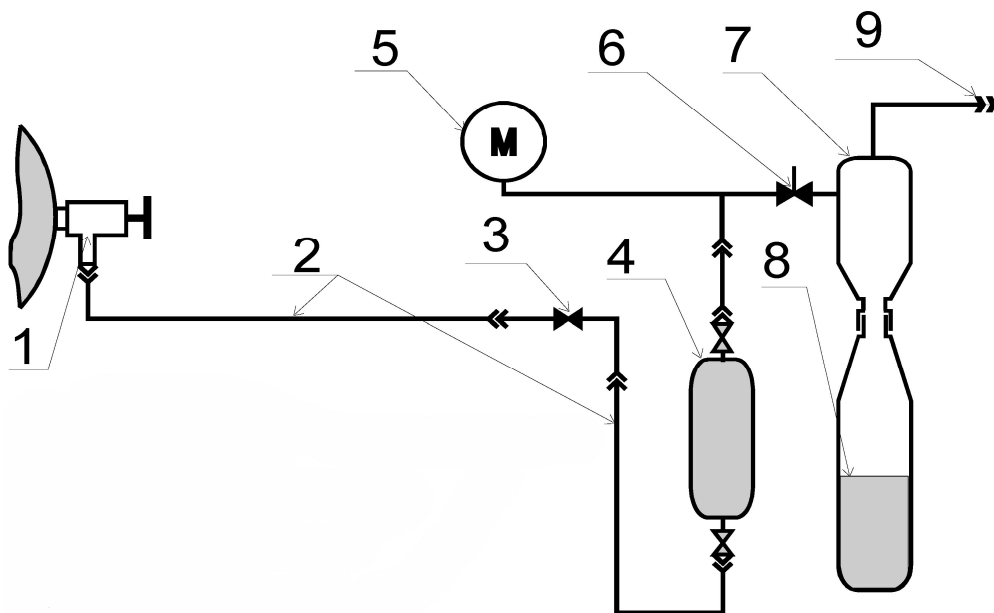


Рис. 1.2

Схема отбора проб НГК согласно ММ 51-00159093-004-02 [39]

Как и в GPA 2174 [38], первостепенное значение в [39] уделяют контролю за равенством давления в пробоотборнике и в технологическом аппарате или трубопроводе. В случае снижения давления в ПО относительно давления в месте отбора отобранная проба окажется частично дегазированной и не будет соответствовать своему исходному составу. Контроль за давлением осуществляют с помощью манометра 5, установленного на пробоотборной линии.

Отбор проб НГК согласно [39] является более корректным подходом по сравнению с ГОСТ 14921 [36]. Однако для его внедрения требуется дооборудование пробоотборных узлов дочерних обществ ПАО «Газпром» манометрами, а также доработка стандарта в части отбора серосодержащих проб НГК. Дополнительным осложнением при внедрении данной схемы применительно к отбору проб с повышенной вязкостью отбираемого флюида (например, на Оренбургском ГКМ) является быстрая блокировка пробоотводных коммуникаций смолами. Поэтому большинство проб НГК, исследованных в данной работе, было отобрано в двухвентильные пробоотборники из нержавеющей стали, рассчитанные на рабочее давление до 21 МПа, по процедуре ГОСТ 14921 [36] (но без частичного сброса пробы из пробоотборника).

1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ

Очевидно, что наиболее полным способом представления информации по углеводородному составу сырья и продукции являются данные по количественному содержанию каждого содержащегося в пробе соединения. Соответствующие методики анализа применительно к бензинам (определение более 900 индивидуальных углеводородов) кратко рассмотрены в разделе 1.3.2.2. Получение такой информации для более сложных объектов (например, дизельное топливо или нефть) невозможно в принципе. Но, к счастью, этого и не требуется. Для успешного решения стоящих перед нефте- и газодобычей и переработкой задач достаточно существенно меньшего объема информации, например о распределении углеводородов по температурам кипения (фракционный состав). То есть при проведении анализа близкие по своим свойствам углеводороды пробы достаточно объединить в некие группы.

В настоящее время широко используют три способа представления группового состава углеводородов тяжелее пентанов (определение индивидуальных углеводородов до пентанов включительно достаточно тривиально).

1. Распределение по углеводородам, относящимся к разным классам соединений (алканы, изоалканы, нафтены, арены и т. д.).

2. Распределение по углеводородам в соответствии с их температурами кипения.

3. Распределение по углеводородам, содержащим в своем составе одно и то же число атомов углерода.

Традиционно за первым способом представления данных закрепился термин «групповой состав» (более логичным был бы «классовый состав», но этот

термин был монополизирован политикой), за вторым — «фракционный состав». Третий способ описания углеводородного состава не имеет четкого определения. В работах, связанных с добычей нефти и газового конденсата, часто используют выражение «углеводороды C_n , C_{n+} » либо «углеводороды состава C_n , C_{n+} » [10], [13], [14], [40], [41]. Специалисты в области переработки жидкого УВС главным образом имеют дело с его фракционным (по температурам кипения) составом. Поэтому, сталкиваясь с углеводородами C_n , C_{n+} , они также говорят о соответствующих *фракциях* (например, [42]). В работах по газовой хроматографии углеводороды с равным числом атомов углерода часто выделяют в *группы* (например, [43]). В работе [21] на одной и той же странице 24 используют два термина — «группы углеводородов C_6 , C_7 , C_8 , ..., C_n » и «соответствующие фракции C_6 , C_7 , C_8 ».

Проблема возникает при необходимости указать (в частности, в названии НТД), в **какой конкретно форме** определяют углеводородный состав пробы согласно данной методике анализа. Как показано в разделе 1.1.2, попытки создать принципиально новые термины «с нуля» часто бывают неудачны. Поэтому для характеристики объектов, содержащих как газообразные, так и высококипящие углеводороды (например, газовый конденсат), это может быть либо компонентно-фракционный, либо компонентно-групповой состав. Начиная с 2003 г. [44] для обозначения углеводородов с определенным числом атомов углерода в молекуле мы в своих работах используем термин «группы углеводородов C_n ». Естественно, при этом всегда четко оговаривается, что речь не идет о распределении по классам углеводородов.

В последние годы такой подход подвергся критике из-за неоднозначности термина «группа». Поэтому в ряде НТД (например, ГОСТ Р 57975.1 [45] и ГОСТ Р 57851.1 [46]) и распределение по углеводородам в соответствии с их температурами кипения, и распределение по углеводородам, содержащим в своем составе одно и то же число атомов углерода, обозначают термином «фракционный состав».

В дальнейшем мы будем использовать терминологию оригинальных НТД, четко оговаривая, в каком смысле используют тот или иной термин.

1.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗА СЕПАРАЦИИ И ПНГ

В отличие от товарного ГГП, эти газы относятся к «жирным», т. е. они содержат значительные количества углеводородов C_2 – C_{5+} . Например, согласно ГОСТ Р 55598 [47], «особо жирный» ПНГ содержит не менее 351 г/м^3 углеводородов $C_{3+в}$. Кроме этого, в газе сепарации (ГС) и ПНГ могут содержаться в качестве основных компонентов азот и диоксид углерода («высокобалластный» ПНГ содержит не менее 15,01 %мол. негорючих компонентов). Наконец, содержание сероводорода в «высокосернистом» ПНГ не ниже $3,01 \text{ мг/м}^3$ (определение сероводорода и низших меркаптанов будет рассмотрено в разделе 1.4).

Как правило, для определения состава ГС и ПНГ используют нормативные документы, разработанные применительно к анализу природного газа. Для разделения газообразных углеводородов C_1 – C_3 и постоянных газов особенно перспективным является метод газодсорбционной хроматографии, а для разделения более тяжелых углеводородов — метод газожидкостной хроматографии [8], [48]. Основным зарубежным нормативным документом по анализу ГПП является ISO 6974-1–ISO 6974-6 [49]–[54]. Его модифицированный перевод введен в действие в РФ в виде ГОСТ 31371.1–ГОСТ 31371.6 [55]–[60]. Кроме этого, введен в действие ГОСТ 31371.7 [61], частично основанный на ISO 6974-1–ISO 6974-6 [49]–[54], но по форме изложения приближенный к действовавшему в течение длительного времени советскому ГОСТ 23781 [62].

ISO 6974-1 [49] и ГОСТ 31371.1 [55] описывают структуру комплекса НТД, основные понятия, область применения и ограничения. ISO 6974-2 [50] и ГОСТ 31371.2 [56] содержат методы определения характеристик измерительной системы и статистический подход к обработке данных и вычислению погрешности измерений молярной доли компонентов. В частности, в [50], [56] указано, что для градуировки хроматографа можно использовать два метода — метод А, использующий оптимальную градуировочную характеристику, и метод В, использующий градуировку по одной точке. Если для легких компонентов ГПП (до пропана — бутана включительно) необходима абсолютная градуировка, то более тяжелые компоненты можно определять, используя коэффициенты чувствительности относительно пропана либо *n*-бутана. Для расчета полного состава проб ГПП широко используют нормализацию. Приведенные в приложении С [50], [56] относительные коэффициенты чувствительности для пламенно-ионизационного детектора (ПИД) вычисляют как отношение числа атомов углерода сравнительного компонента к числу атомов углерода определяемого компонента пробы. Для детектора по теплопроводности (ДТП) относительные коэффициенты чувствительности определены экспериментально и могут использоваться в качестве ориентировочных значений.

В 2012 г. в действие введены части 1 и 2 ISO 6974 [63], [64], существенно доработанные по сравнению с отмененными стандартами [49], [50]. В 2014 г. в действие введено второе издание ISO 6974-5 [65] взамен отмененного первого издания [53]. Объем стандарта [63] (41 с.) существенно больше, чем у 1-го издания того же стандарта (16 с.). Однако это обстоятельство в значительной степени обусловлено изменением компоновки стандартов [63], [64]. Все вопросы, касающиеся градуировки и расчета содержаний компонентов ГПП, перенесены в ISO 6974-1 [63], в то время как ISO 6974-2 [64] теперь посвящен только расчету погрешностей определения.

Наряду с подходами к градуировке, использованными в [49], [50], в [63] рассмотрена возможность построения нескольких градуировочных графиков (ГГ), в каждом из которых проводится определение одних и тех же компонентов (bridge components). Эти компоненты-мостики используют в качестве связи получаемых данных. Содержание метана как основного компонента может быть также рассчитано по разности. Приложение F в [63] полностью посвящено учету изменения атмосферного давления (которое оказывает влияние на объем

подаваемой в хроматограф пробы) при градуировке и проведении анализа. Приводимые в приложении D относительные коэффициенты чувствительности (для ПИД и ДТП) для ряда компонентов ГПП численно совпадают с данными, приводимыми в [50]. Однако в [64] впервые приведены погрешности этих значений — 2% для ПИД и 10% для ДТП.

Собственно методики определения состава описаны в ISO 6974-(3–6) [51]–[54] и ГОСТ 31371.(3–7) [57]–[61] (табл. 1.4). Различия в экспериментальных условиях в значительной степени обусловлены различиями в полноте получаемых по химическому составу ГПП данных. Методики, описанные в [52], [53], [58], [59], не позволяют получать информацию о содержании в анализируемой пробе He , H_2 и O_2 . Более того, информация о содержании углеводородов тяжелее пентанов в этом случае представляется в виде $\text{C}_{6+\text{В}}$.

Таблица 1.4

**Хроматографические условия определения состава ГПП
согласно ISO 6974-(3–6) [51]–[54] и ГОСТ 31371.(3–6) [57]–[60]**

Параметр	[51], [57]	[52], [58]	[53], [59]	[54], [60]
Число колонок	2	2	3	3
Температура колонки	1. От 35°C (7 мин) до 200°C при 15°C/мин. 2. От 35°C (3 мин) до 250°C при 30°C/мин	Изотермические (110°C)	Изотермические (100°C)	1. От 30°C до 120°C при 12°C/мин. 2. От 35°C до 240°C при 8°C/мин
Газ-носитель	1. Гелий. 2. Аргон	Гелий	Гелий	1. Аргон. 2. Азот
Детекторы	1. ДТП и ПИД. 2. ДТП	ДТП	ДТП	1. ДТП и ПИД. 2. ПИД
Переключение колонок	Нет	Да	Да	Да
Время анализа	1. 44 мин. 2. 24 мин	Не более 20 мин	7–12 мин	1. 43 мин. 2. 40 мин
Время цикла	60 мин	Не более 20 мин	7–12 мин	55 мин

Примечание. Указания 1 и 2 относятся к соответствующим частям аналитического метода.

Методики, изложенные в [51], [54], [57], [60], позволяют получать информацию о содержании в анализируемой пробе He , H_2 и O_2 ; содержание тяжелых углеводородов представляют в виде групп C_6 , C_7 и C_8 . Однако длительность анализа по упрощенным методикам не превышает 20 мин, в то время как

полный анализ ГПП занимает не менее 55 мин (табл. 1.4). Все приведенные в [49]–[61] методики анализа могут быть реализованы как на лабораторных, так и на потоковых хроматографах.

По ISO 6974-4 [52] (ГОСТ 31371.4) [58]) анализ проводят с помощью двух колонок с метилсиликоновой фазой (28% DC 200 на Chromosorb PAW), разделяющей компоненты в соответствии с их температурами кипения; детектор — ДТП. В процессе обратной продувки короткой (1 м) предколонки первым регистрируется пик, соответствующий сумме углеводородов C_{6+V} (рис. 1.3). Использование процедуры обратной продувки позволяет резко сократить время анализа с одновременным повышением его точности по сумме высококипящих углеводородов. Недостатком данной методики является не очень хорошее разделение пиков диоксида углерода и метана при высоком содержании основного компонента [66].

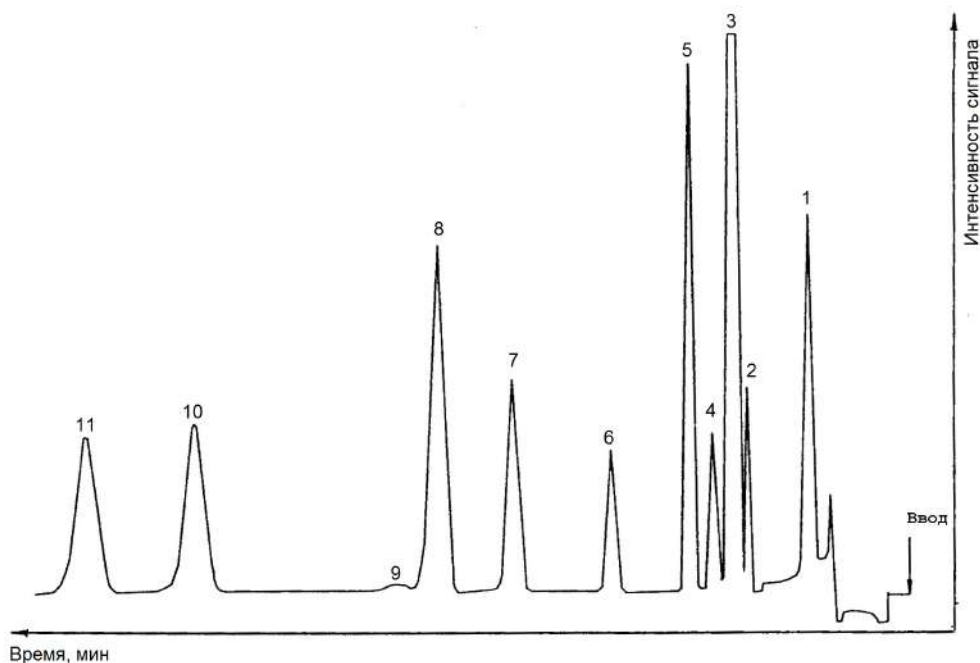


Рис. 1.3

Типовая хроматограмма природного газа, полученная с использованием двух колонок [52], [58]:

1 — группа углеводородов C_{6+} ; 2 — N_2 ; 3 — CH_4 ; 4 — CO_2 ; 5 — C_2H_6 ; 6 — C_3H_8 ; 7 — *i*- C_4H_{10} ; 8 — *n*- C_4H_{10} ; 9 — 2,2-диметилпропан; 10 — *i*- C_5H_{12} ; 11 — *n*- C_5H_{12} .

В ISO 6974-5 [53] (ГОСТ 31371.5) [59]) предусмотрено использование дополнительной колонки с полимерным адсорбентом. Анализ проводят в изотермическом режиме (100°C) с использованием ДТП. Колонки 1 (длиной 0,75 м) и 2 (5,2 м) с одной и той же неподвижной фазой (Chromosorb PAW, 28% DC 200) разделяют компоненты по температурам кипения. Эти колонки использу-

ют для определения углеводородов C_{6+} и C_3-C_5 соответственно. Третью колонку, заполненную модифицированным полимерным адсорбентом (Porapak N, 15% DC 200), используют для определения N_2 , CO_2 , CH_4 и C_2H_6 . При использовании хроматографа, оборудованного тремя колонками, каждая группа близких по хроматографическим свойствам веществ разделяется на оптимальном сорбенте (рис. 1.4). Данная аналитическая система обеспечивает хорошее разделение как высококипящих углеводородов, так и пиков CO_2 и CH_4 .

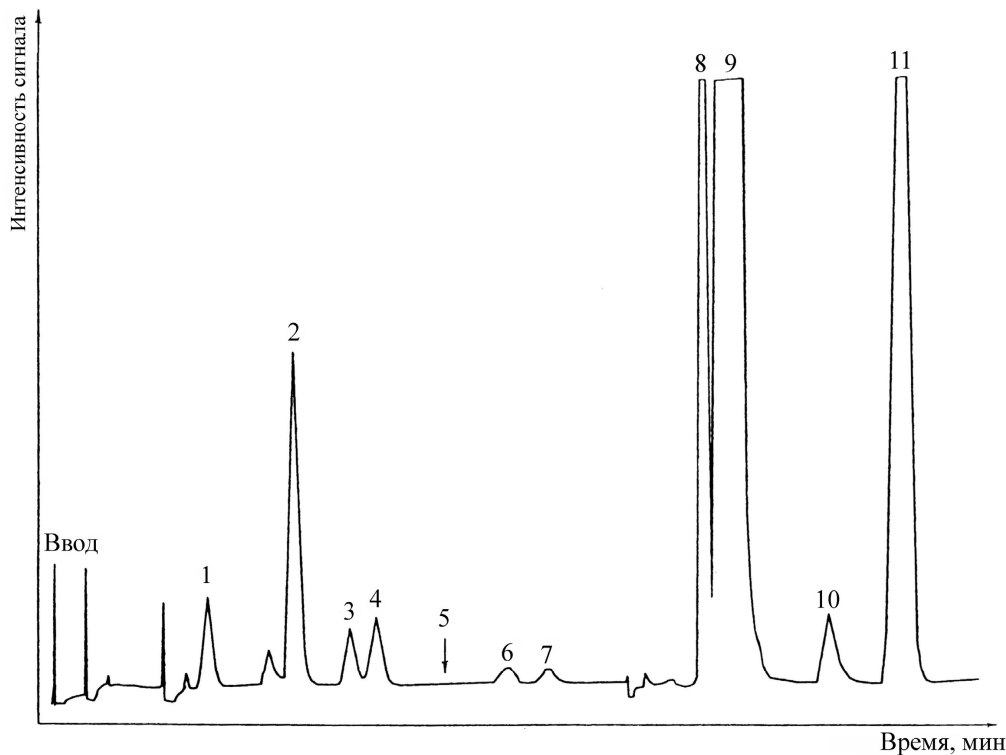


Рис. 1.4

Типовая хроматограмма природного газа, полученная с использованием трех хроматографических колонок [53], [59]:

- 1 — группа углеводородов C_{6+} ; 2 — C_3H_8 ; 3 — $i-C_4H_{10}$; 4 — $n-C_4H_{10}$;
 5 — 2,2-диметилпропан; 6 — $i-C_5H_{12}$;
 7 — $n-C_5H_{12}$; 8 — N_2 ; 9 — CH_4 ; 10 — CO_2 ; 11 — C_2H_6 .

В ISO 6974-6 [54] (ГОСТ 31371.6) [60]) рассмотрены методы определения состава ГПП с использованием трех капиллярных колонок. Использование такой конфигурации газового хроматографа позволяет существенно расширить список определяемых компонентов. Поэтому наряду с «тривиальными» компонентами ГПП в [54], [60] также установлены диапазоны измерений для оксида углерода, ацетилена, этилена, пропилена, циклопентана, 2,2-диметилбутана, 2,3-диметилбутана, 2-метилпентана, 3-метилпентана, бензола, циклогексана, метилциклогексана, толуола и ксилолов. В [54], [60] указано, что эти компонен-

ты характерны не столько для ГПП, сколько для его «заменителей», например технологических потоков газо- и нефтеперерабатывающих заводов. Определение оксида и диоксида углерода проводят с применением метанатора в диапазоне 0,001–1 (10) %мол. соответственно.

В ГОСТ 31371.7 [61] приведены два варианта определения состава ГПП. Метод А позволяет определять молярную долю азота, кислорода, гелия, водорода, диоксида углерода, предельных углеводородов до C_5 , бензола и толуола (в диапазоне концентраций 0,001–0,05 %мол.), а также псевдокомпонентов C_6 , C_7 и C_8 . Метод Б применяют для определения молярной доли азота, кислорода, диоксида углерода и индивидуальных углеводородов C_1 – C_5 , а также псевдокомпонента $C_{6+в}$. Особенностью ГОСТ 31371.7 [61] является то, что в нем приведен перечень данных, которые должны быть предоставлены поставщиком хроматографических комплексов, предназначенных для анализа ГПП по одному из методов данного стандарта. Наряду с детальным описанием условий проведения анализа сопроводительная документация также должна содержать образцы полученных при этих условиях хроматограмм стандартного образца состава. Принципиальным отличием ГОСТ 31371.7 [61] от ISO 6974-(1–6) [49]–[54] и разработанных на его основе ГОСТ 31371.(1–6) [55]–[60] является отказ от определения компонентов от C_3 и выше методом косвенных измерений с использованием относительных коэффициентов чувствительности (в качестве сравнительного компонента согласно [56] используют пропан или бутан). В [61] определение всех аналитов проводят только методом абсолютной градуировки (приложение А). Причины такого существенного отклонения от международного стандарта не ясны.

Для определения углеводородного состава попутного нефтяного газа рекомендуется применять хроматограф, оборудованный насадочной колонкой и двумя последовательно установленными детекторами (ПВД и ДТД) [67]. Анализ проводят в режиме программирования температуры колонок от -50 до 240°C . Для расчета концентраций углеводородов C_1 – C_4 используют метод абсолютной градуировки; для пентанов и более тяжелых углеводородов применяют метод косвенных измерений с использованием относительных коэффициентов чувствительности (в качестве сравнительного компонента используют изобутан). Типовая хроматограмма природного газа приведена на рисунке 1.5.

Наряду с [49]–[54] действуют еще два стандарта ISO по определению химического состава ГПП — ISO 6975 [68] и ISO 23874 [69], в которых повышенное внимание уделено определению его примесных компонентов. При этом ISO 6975 [68] не содержит никакой информации по собственно методикам газохроматографического анализа — только отсылки к [49]–[54]. Тем не менее в числе определяемых согласно [68] компонентов ГПП приведен аргон в диапазоне концентраций 0,001–0,5 %мол. (среди определяемых согласно ISO 6974-(1–6) [49]–[54] компонентов ГПП аргон отсутствует). В [68] также регламентированы подходы к определению углеводородов тяжелее пропана в диапазоне концентраций от 1×10^{-6} %мол. до давления насыщения в диапазоне давлений от 100 до 7000 кПа. В ISO 6975 [68] четко указано, что основные компоненты ГПП (до бутанов) определяют методом абсолютной градуировки с использованием мно-

гоуровневого градуировочного графика. Углеводороды тяжелее пентанов определяют с использованием относительных коэффициентов чувствительности по ПИД, постоянные газы — по одноточечному градуировочному графику. Бутаны и пентаны можно определять с использованием любого из этих подходов. Идентификацию тяжелых углеводородов проводят с помощью индексов удерживания (соответствующие справочные данные для 67 соединений, начиная с пропана и заканчивая додеканом, приведены в приложении С).

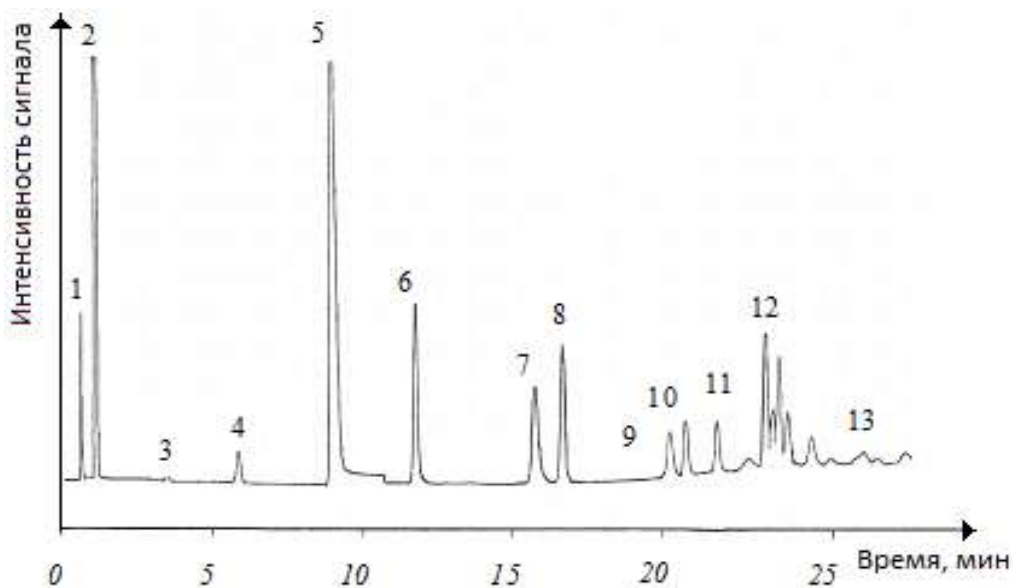


Рис. 1.5

Хроматограмма природного газа, полученная на колонке с Porapak R:
 1 — N₂; 2 — CH₄; 3 — CO₂; 4 — C₂H₆; 5 — H₂S; 6 — C₃H₈; 7 — *i*-C₄H₁₀; 8 — *n*-C₄H₁₀;
 9 — *i*-C₅H₁₂; 10 — *n*-C₅H₁₂; 11 — циклопентан; 12 — группа C₆; 13 — группа C₇.

В [51]–[54], [57]–[61] указано, что получаемых согласно изложенным в них методикам анализа данных достаточно для вычисления теплоты сгорания ГГП и других его аддитивных физических характеристик. Но, по-видимому, этих данных недостаточно для расчета точки росы по углеводородам. Поэтому в ISO 23874 [69] еще более подробно рассмотрен вопрос определения примесей тяжелых углеводородов в ГГП. При этом идентификацию углеводородов ограничивают определением числа углеродных атомов в молекуле (по положению соответствующих хроматографических пиков относительно *n*-алканов). Для групп углеводородов по числу атомов углерода (начиная с гексанов) рассчитывают средние значения плотности и температуры кипения.

Согласно ISO 23874 [69], основные компоненты ГГП (включая *n*-пентан) определяют по [51]–[54], а тяжелые углеводороды (до C₁₂ включительно) и *n*-пентан — по отдельной методике. Расчет концентраций тяжелых углеводородов проводят относительно *n*-пентана, который выступает в качестве «мостика»

между двумя анализами. В приложении А приводят конфигурацию аппаратуры, которая позволяет проводить определения с достаточной точностью (табл. 1.5).

Таблица 1.5

**Основные условия определения углеводов от C₅ до C₁₂ в ГТП по [69]
(типичная хроматограмма на рисунке 1.6)**

Параметр	Значение
Тип колонки	CP-Sil 5, толщина слоя 2 μm
Длина колонки, м	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,53
Детектор	ПВД
Начальная температура термостата колонок, °C (время выдержки, мин)	35 (3,5)
Скорость нагрева термостата колонок 1, °C/мин	6
Конечная температура колонки 1, °C (время выдержки, мин)	200 (0)
Скорость нагрева термостата колонок 2, °C/мин*	20
Конечная температура колонки 2, °C (время выдержки, мин)*	225 (4)
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, см ³ /мин (при температуре, °C)	6,5 (35)
Температура дозирующей петли	100°C
Объем дозирующей петли	1 мл
Температура детектора, °C	230
Расход водорода, см ³ /мин	31,5
Расход воздуха, см ³ /мин	440

* Часть программы, добавленная, чтобы убедиться в выходе базовой линии на нулевой уровень.

ASTM D 1945 [70] в первую очередь отличается от аналогичных НТД своими характеристиками — в частности, анализируемый газ может содержать до 100% азота, метана, этана, пропана и до 30 %мол. сероводорода. Определения проводят методом абсолютной градуировки (в тексте приведен в качестве детектора ДТД, хотя допускается применение и детекторов других типов), тяжелые компоненты могут быть представлены в виде C_{5+В}—C_{7+В}. Для разделения азота, кислорода и метана (а также водорода и гелия) рекомендуется колонка длиной 2 м с молекулярным ситом 13X. Для разделения углеводов C₂—C₅ и диоксида углерода используют насадочные колонки различных типов длиной 7–10 м. Более тяжелые углеводороды определяют в виде групп (неполностью разделенные пики) при включении обратной продувки. Впрочем, в приложении описано разделение гексанов и гептанов на короткой (2 м) колонке с бис(2-метоксиэтокси)этиловым эфиром.

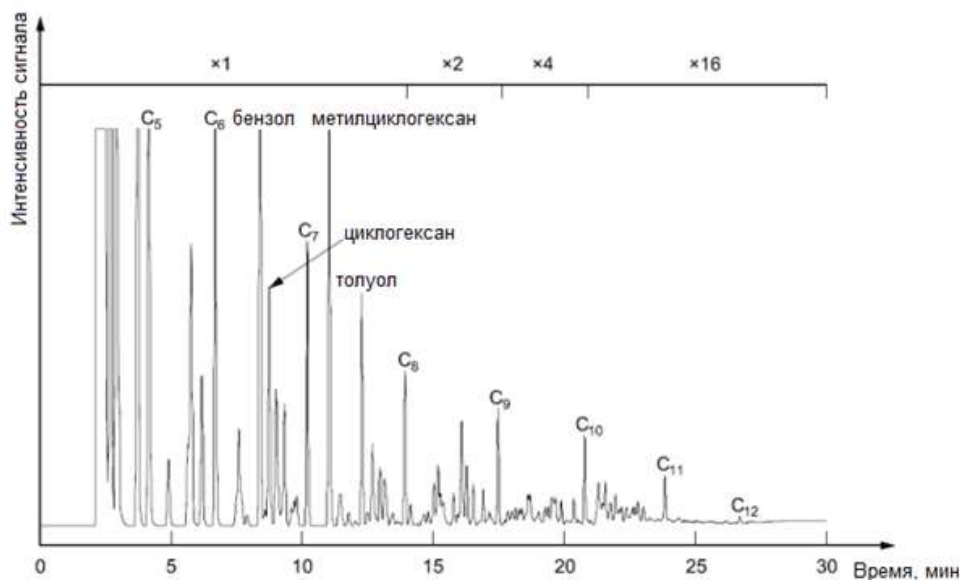


Рис. 1.6

Типовая хроматограмма при определении углеводородов от C₅ до C₁₂ в ГПП по ISO 23874 (по [69])

Любопытно, что ни на одной из приведенных в [70] хроматограмм не указан пик сероводорода. Более того, в приложении A2.3 описана процедура удаления сероводорода из анализируемой пробы при его содержании более 300 ppm (0,03%). Это приложение противоречит заявленному диапазону определения сероводорода (0,3–30 %мол.).

Вследствие высокого содержания в ГС и ПНГ примесных компонентов получаемые данные часто выходят за приводимые в НТД диапазоны определяемых концентраций примесей. Поэтому для определения химического состава этих газов разрабатывают также оригинальные НТД.

Серия из четырех стандартов GPA (Gas Processors Association) [71]–[74] посвящена анализу как газообразных, так и жидких углеводородных продуктов. При этом под жидкими подразумеваются относительно легкие продукты (например, в GPA-2186 [73] в качестве условной границы приводятся легкие бензиновые фракции). Данный стандарт является основным международным нормативным документом, посвященным анализу НГК, и в этом качестве он будет рассмотрен в п. 1.3.2.3.

Все стандарты [71]–[74] позволяют определять азот, диоксид углерода, индивидуальные легкие углеводороды; углеводороды тяжелее пентанов определяют в виде групп. Указано, что по приведенным методикам можно также определять в пробах сероводород (на части хроматограмм указаны соответствующие пики, рис. 1.7), но другие подробности отсутствуют. Стандарты [71], [72] реализуются на 2–3 насадочных колонках (для GPA 2177 [71] колонка с молекулярными ситами отсутствует, что обусловлено заведомым отсутствием

кислорода в сжиженном природном газе). Для реализации стандартов [71], [72] достаточно хроматографа с ДТП (ПИД указан в качестве опции).

В стандартах [73], [74] для разделения тяжелых углеводородов вместо насадочной колонки с силиковым маслом DC 200 используют капиллярную колонку. Судя по приведенной хроматограмме [74], степень разделения пиков тяжелых углеводородов достаточна для расчета группового состава пробы до C_{12} включительно. Однако процедура обсчета полученных результатов сводит все тяжелые углеводороды в группу C_{7+} . Вторым отличием стандартов [73], [74] от [71], [72] является обязательное наличие ПИД для повышения чувствительности определения примесей тяжелых углеводородов.

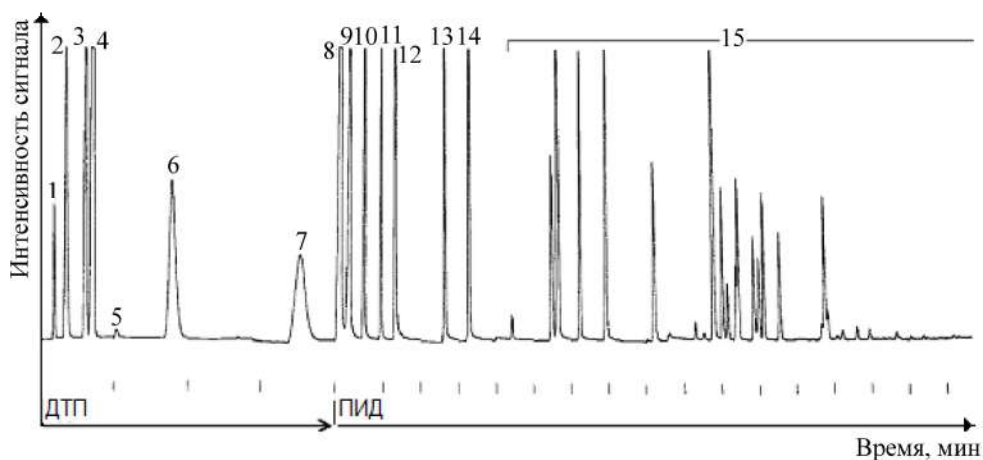


Рис. 1.7

Хроматограмма природного газа, полученная согласно GPA-2286 (по [74]):

1 — O_2 ; 2 — N_2 (колонка с молекулярными ситами); 3 — $N_2 + O_2$; 4 — CH_4 ; 5 — CO_2 ; 6 — C_2H_6 ; 7 — H_2S (колонка с пористым полимером); 8 — CH_4 ; 9 — C_2H_6 ; 10 — C_3H_8 ; 11 — $i-C_4H_{10}$; 12 — $n-C_4H_{10}$; 13 — $i-C_5H_{12}$; 14 — $n-C_5H_{12}$; 15 — группа C_{6+} (капиллярная колонка).

Разработаны два однотипных ГОСТ Р 57975.1 [45] и ГОСТ Р 57851.1 [46], посвященных определению состава ПНГ и ГС соответственно. Наряду с определением углеводородов и постоянных газов приведенные в [45], [46] методики анализа позволяют проводить определение примесей метанола, а [46] — и примесей ССС (эти методики будут рассмотрены в разделах 1.5 и 1.4 соответственно). По сравнению со стандартами [49], [55] диапазоны концентраций определяемых углеводородных компонентов в [45], [46] существенно расширены. Например, в [45] нижняя граница молярной доли метана в анализируемом газе составляет 5%, а сумма углеводородов C_{6+} может достигать 2 %мол. (в [49], [55] соответствующие показатели составляют 40 и 0,5%). Согласно [45], [46], определения можно проводить как на лабораторных, так и на потоковых газовых хроматографах. ГОСТ Р 57975.1 [45] содержит описание трех конфигураций газового хроматографа, которые обеспечивают проведение такого анализа, и рекомендуемые режимы определения. В ГОСТ Р 57851.1 [46] приведены общие требования к определению тех или иных аналитов — тип детектора, газ-

носитель, типы хроматографических колонок и используемые в них НФ. В обоих случаях [45], [46] допускается определять сумму тяжелых углеводородов (например, C_{6+B}) с использованием обратной продувки колонки потоком газа-носителя. Разработанные в ГОСТ Р 57851.1 [46] подходы к определению химического состава газа сепарации в ГОСТ Р 57851.2 [75] использованы применительно к определению состава газа дегазации НГК.

В настоящее время требования к регулярному определению примесей индивидуальных углеводородов C_5 – C_{10} в ПНГ встречаются довольно редко, например деление ПНГ на классы согласно ГОСТ Р 55598 [47] проводится по показателю C_{3+B} . Тем не менее в ГОСТ Р 57975.1 [45] и ГОСТ Р 57851.1 [46] определению примесей тяжелых углеводородов (до деканов включительно) уделено особое внимание. Содержание углеводородов C_6 – C_{10} можно определять в виде фракций, ранжированных по числу атомов углерода или по температурам кипения. В [45], [46] впервые для газов в мировой практике применен метод имитированной газохроматографической разгонки (рис. 1.8), который ранее использовали исключительно для анализа жидкого УВС и продукции (см. п. 1.3.2.2). В таблице К.3 [45] приведен пример компонентно-фракционного состава ПНГ до фракции 170–180°C включительно. Указано, что, поскольку соотношение времени выхода пиков и температуры кипения отдельных углеводородов на разных хроматографических колонках при заданных условиях анализа может не совпадать с используемой для разметки хроматограммы зависимостью времени выхода от температуры кипения для нормальных алканов, в состав фракции, ранжированной по температуре кипения, могут входить индивидуальные компоненты, находящиеся по времени удерживания в данной фракции, но не соответствующие ей по температуре кипения. В [45] (Приложение Г) приведены три способа расчета средневзвешенной температуры кипения фракций ПНГ (по их индивидуальному компонентному составу, средневзвешенному значению времени выхода фракции и как среднеарифметическое значение температур кипения *n*-алкана данной фракции и *n*-алкана предыдущей фракции).

В «классической» ИГХР стандартным способом расчета содержаний углеводородных фракций является метод внутренней нормализации (более подробно рассмотрен в главе 2). Для определения углеводородов в [45], [46] используют только метод абсолютной градуировки в одной точке. В Приложении Б (Требования к метрологическим характеристикам градуировочных смесей) [45] указано, что углеводороды C_8 – C_{10} , если они входят в состав ГСО, должны быть представлены одним *n*-алканом для каждой фракции (ранжированной по числу атомов углерода). Введение в ГСО дополнительных углеводородных компонентов при необходимости проводится пользователем стандарта. Для углеводородных фракций значение градуировочного коэффициента устанавливают методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *n*-алканов от их температуры кипения, используя известное значение температуры кипения фракции (рис. 1.9).

Требования к допускаемым различиям значений молярной доли компонентов в градуировочной смеси и анализируемой пробе в [45], [46] весьма жесткие (табл. 1.6).

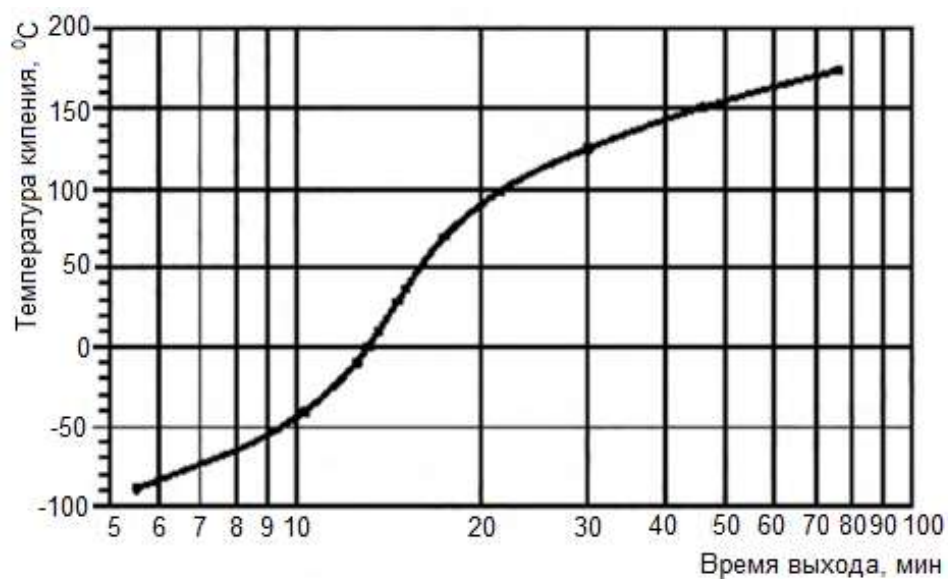


Рис. 1.8

График зависимости температуры кипения углеводородов C₅–C₁₀ от времени их выхода на хроматограмме [45]

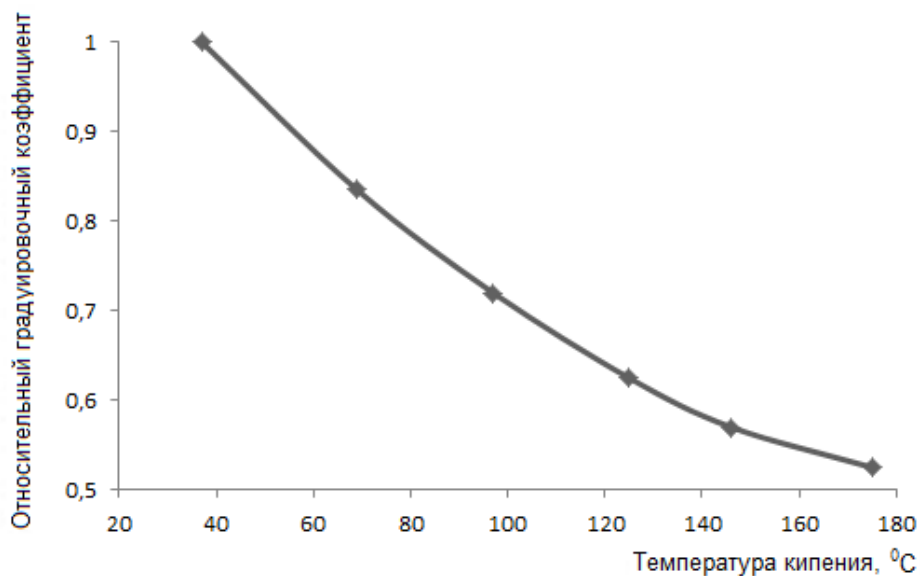


Рис. 1.9

График зависимости относительных (по пентану) градуировочных коэффициентов для *n*-алканов C₅–C₁₀ градуировочной смеси от их температуры кипения [45]

Таблица 1.6

Требования к градуировочной смеси при анализе газа сепарации [46]

Значение молярной доли компонента в пробе	Допускаемые относительные отклонения для значений молярной доли компонентов газа сепарации в градуировочной смеси от их значений в пробе, %
От 0,0010 до 0,010 включ.	±90
Св. 0,010 до 10 включ.	±70
Св. 10 до 25 включ.	±50
Св. 25 до 50 включ.	±30
Св. 50 до 75 включ.	±20
Св. 75 до 90 включ.	±10
Св. 90	±5

Однако при анализе «жирного» ПНГ эти требования могут быть невыполними в принципе. Данный газ относится к категории низконапорных, т. е. его давление обычно не сильно отличается от атмосферного. Высокое содержание углеводородов тяжелее этана приводит к частичному переходу ПНГ в жидкую фазу уже при незначительном повышении давления. С помощью программы технологического моделирования «Комфорт» проведены расчеты по определению точки росы для градуировочной смеси (табл. 1.7), имитирующей ПНГ Оренбургского ГКМ (табл. К.2, приложение К [46]). Как видно из рисунка 1.10, при температуре 25°C максимальное давление в баллоне с такой градуировочной смесью не должно превышать 0,2 МПа (при более высоком давлении сравнительно тяжелые углеводороды конденсируются, что приводит к нарушению ключевого требования к ГСО — его однородности).

Таблица 1.7

Состав градуировочной смеси, имитирующей ПНГ Оренбургского ГКМ

Компонент	Молярная доля, %	Компонент	Молярная доля, %
Метан	29,0	Углеводороды C ₆	2,0
Этан	20,0	Углеводороды C ₇	1,0
Пропан	24,0	Углеводороды C ₈	0,2
Изобутан	4,0	Диоксид углерода	1,0
<i>n</i> -Бутан	7,0	Сероводород	3,0
Изопентан	2,5	Азот	3,0
<i>n</i> -Пентан	3,3		100,0

Как известно, при проведении градуировки либо анализа необходима тщательная продувка подводящих путей и внутренних подводов хроматографа анализируемым газом (либо ГСО). При определении состава углеводородных газов согласно [49]–[60] используют ГСО с незначительным содержанием углеводородов тяжелее этана. Поэтому давление в баллонах с такими ГСО может

достигать 5 МПа. Для проведения градуировки газового хроматографа при определении состава ПНГ согласно [46] необходимо будет закупать ГСО с очень низким давлением (не выше 0,2 МПа). Работа с такими ГСО представляет определенные технические сложности, к тому же данный подход существенно удорожает определение полного состава ПНГ и ГС согласно [45], [46].

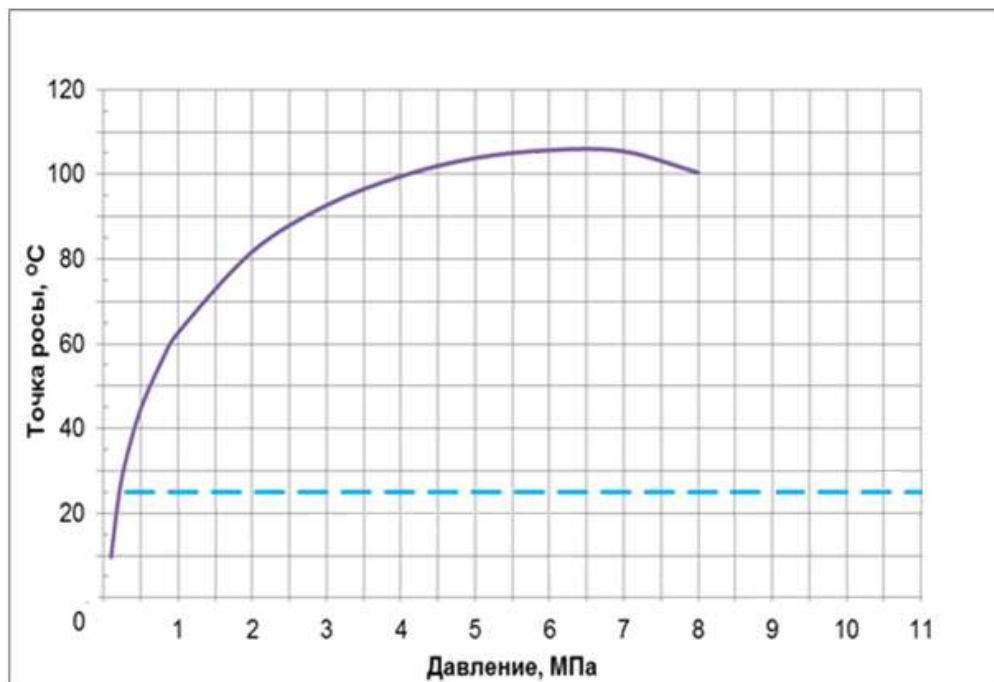


Рис. 1.10

Зависимость точки росы от давления для ГСО состава, приведенного в таблице 1.7

1.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Специфика данного УВС применительно к определению его химического состава заключается в том, что оно содержит, причем в значимых количествах, компоненты, характерные как для природного газа (азот, диоксид углерода, метан), так и для нефти (тяжелые углеводороды до C_{44}). Как правило, для проведения лабораторных исследований НГК его сначала разгазируют, т. е. делят на газ дегазации и дегазированный конденсат (ДК). Далее эти части НГК анализируют по отдельности и на основе полученных данных рассчитывают состав исходной пробы (рис. 1.11). Необходимо отметить, что совершенствование аналитических приборов, а также повышение требований к экспрессности выполнения анализов привели к тому, что стадия дебутанизации в настоящее время в лабораторной практике используется редко.

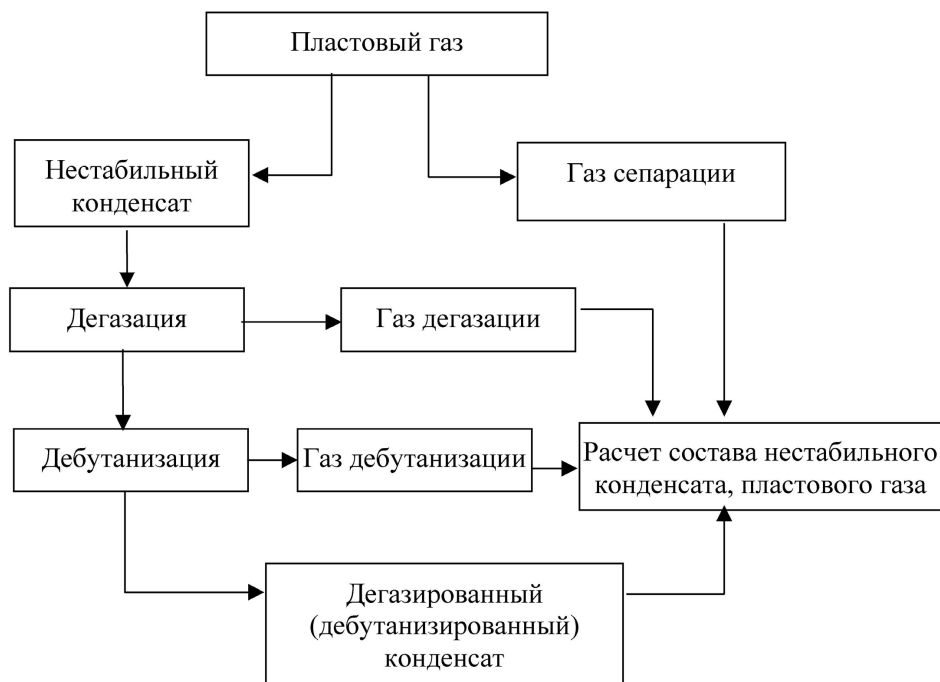


Рис. 1.11

Общая схема аналитических исследований пластового газа и НГК

1.3.2.1. РАЗГАЗИРОВАНИЕ ПРОБ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Разгазирование проб НГК обычно проводят при переменных давлении и температуре [13], [76], [77] (рис. 1.12). Сущность метода заключается в постепенном снижении давления и повышении температуры пробы до достижения достаточно глубокой стабилизации жидкого углеводородного остатка (дегазированного конденсата). Объем газа, выделившегося из пробы НГК, определяют с помощью газометра. Массу дегазированного конденсата определяют суммированием масс конденсата, оставшегося в пробоотборнике после дегазирования и уловленного в ловушках 4.

Для дегазации НГК высокосернистых месторождений (содержание сероводорода в газе дегазации может достигать 70 %мол.) между ловушками и газометром устанавливают несколько поглотителей с подкисленным раствором хлористого кадмия и несколько поглотителей с щелочным раствором хлористого кадмия [78]. Их число подбирают таким образом, чтобы растворы в последних поглотителях оставались светлыми. В настоящее время полученные растворы используют для последующего йодометрического определения содержания сероводорода и суммарного содержания меркаптанов (RSH) в газе дегазации по ГОСТ 22387.2 [24]. Процедура поглощения ССС и их последующее определение значительно увеличивают длительность и трудоемкость анализа.

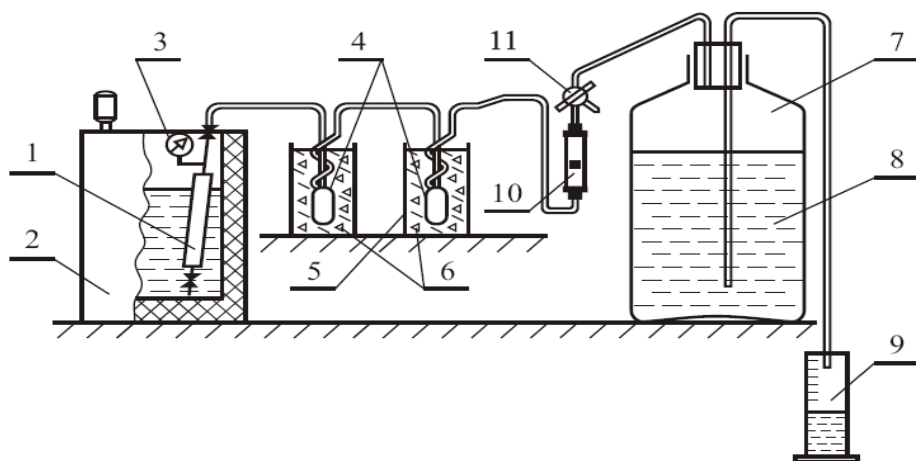


Рис. 1.12

Схема разгазирования НГК с использованием газометра:

1 — двухвентильный пробоотборник с пробой; 2 — термостат (водяная баня); 3 — манометр; 4 — ловушки; 5 — химический стакан; 6 — лед с солью; 7 — газометр; 8 — насыщенный раствор хлорида натрия; 9 — цилиндр; 10 — ротаметр; 11 — трехходовой стеклянный кран.

При определении ССС в газе дегазации методом газовой хроматографии необходимость в установке описанных поглотителей отпадает, что существенно упрощает процедуру разгазирования. Для предотвращения потерь кислых компонентов газа дегазации (в первую очередь диоксида углерода и сероводорода) при их контакте с насыщенным раствором хлорида натрия вместо газометра необходимо использовать пластиковый (тедлар) пакет для сбора газов типа Gaspack.

По процедуре, описанной в ММ 51-00159093-004-04 [79], при постоянном давлении и температуре разгазируют пробы НГК, не содержащие серосодержащих соединений. Сущность метода заключается в дросселировании через регулировочный вентиль жидкости из пробоотборника в конденсатоприемник (рис. 1.13). При этом в ПО поддерживают постоянное давление, превышающее значение давления в точке отбора. Так как на протяжении всего процесса разгазирования условия и составы равновесных фаз остаются постоянными, его можно остановить после достижения необходимой точности определения газового фактора (например, когда объем выделившегося ГД составит не менее 5 дм^3).

Основным недостатком методов разгазирования как при переменных значениях давления и температуры, так и при их постоянных значениях является контакт ГД с водой (раствором хлорида натрия). В таблице 1.8 приведены растворимости некоторых газов в воде при атмосферном давлении [80].

Несмотря на то что растворимость газов в растворах солей ниже, чем в воде, потери сероводорода и диоксида углерода могут быть существенными. Причем при разгазировании пробы НГК при постоянном давлении и температуре риск искажения результатов анализа выше.

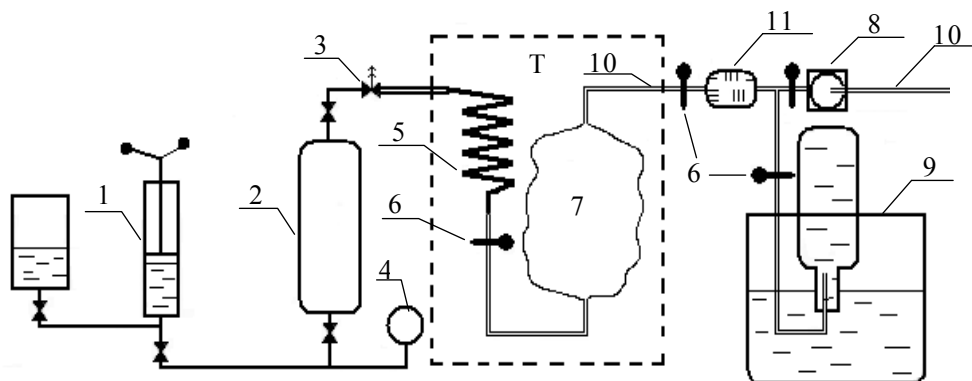


Рис. 1.13

Схема установки разгазирования при постоянном давлении и температуре [79]:
 1 — ручной пресс с рассолом; 2 — двухвентильный пробоотборник с пробой; 3 — вентиль регулировочный; 4 — цифровой манометр; 5 — теплообменник; 6 — зажимы; 7 — конденсатор-приемник; 8 — счетчик газа; 9 — система сбора газа дегазации; 10 — соединительные шланги; 11 — фильтр; T — термостат.

Таблица 1.8

Растворимость некоторых газов в воде при атмосферном давлении и температуре 20°C

Соединение	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	CO ₂	H ₂ S
Растворимость, см ³ /дм ³	33,1	49,6	39,4	878	2910

Как известно (закон Генри — Дальтона), растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению над жидкостью:

$$C' = kP, \quad (1.3)$$

где C' — молярная концентрация раствора газа в жидкости; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от природы газа.

Закон Генри — Дальтона справедлив на количественном уровне только для идеальных газов. Однако он выполняется и при повышении давления, при этом соответствующие зависимости отклоняются от линейного вида.

Все вышесказанное относится к разгазированию проб НГК, отобранных в дешевые и наиболее широко применяемые в РФ двухвентильные пробоотборники, например типа ПГО. В ГОСТ Р 57851.2 [75] описано разгазирование проб НГК, отобранных в пробоотборники поршневого типа. В этом случае контакт пробы с водой (водными растворами) при разгазировании НГК при переменных давлении и температуре исключается.

Однако при разгазировании пробы НГК при постоянных давлении и температуре газ дегазации проходит через газовый счетчик 10 (рис. 1.14). Газовые счетчики заполняют так называемой затворной жидкостью, в качестве которой обычно используют воду.

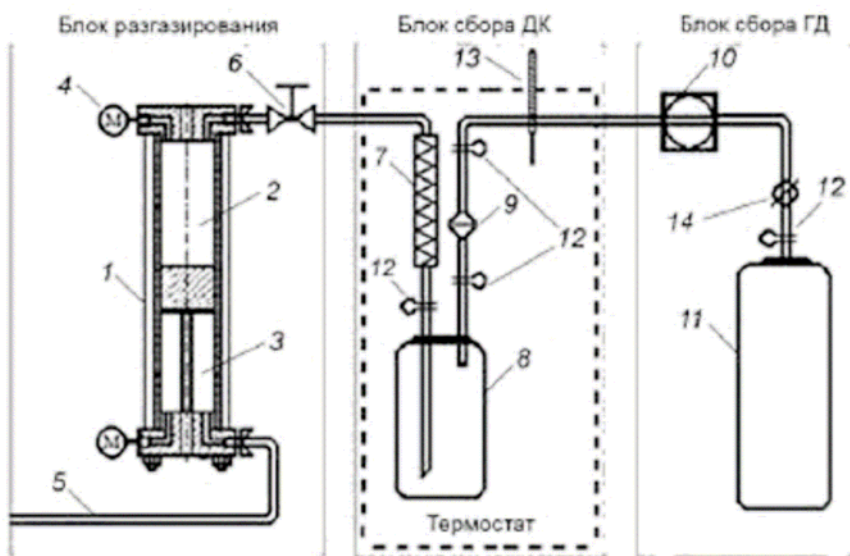


Рис. 1.14

Схема установки для разгазирования пробы НГК при постоянных давлении и температуре [75]:

- 1 — пробоотборник поршневого типа с пробой НГК; 2 — камера с пробой; 3 — рабочая камера; 4 — манометр; 5 — линия подачи рабочего газа; 6 — вентиль тонкой регулировки; 7 — теплообменник; 8 — приемник дегазированного конденсата; 9 — фильтр; 10 — счетчик газа со встроенным датчиком температуры; 11 — приемник газа дегазации; 12 — заглушки; 13 — термометр; 14 — трехходовой кран.

В паспорте к широко распространенному в РФ барабанному счетчику газа TG 05 фирмы Ritter (Германия) четко указывается: «Независимо от выбранной затворной жидкости, эта жидкость и протекающий газ неизбежно воздействуют друг на друга в отношении испарения и растворения: 1) поглощение испаренных частиц затворной жидкости газом; 2) растворение газа в затворной жидкости до предела насыщения» [81]. Эту особенность применения газовых счетчиков часто упускают из вида.

1.3.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ГАЗА ДЕГАЗАЦИИ И ДЕГАЗИРОВАННОГО КОНДЕНСАТА

Для определения химического состава ГД [75] используют те же подходы, которые проанализированы в разделе 1.3.1.

Что касается современных методов определения состава жидкого УВС и получаемых из него нефтепродуктов, их можно разделить на четыре основные группы:

- 1) физические методы (перегонка, ректификация, термодиффузия);
- 2) хроматографические методы (газовая хроматография, жидкостная хроматография);

3) спектральные методы (ИК- и УФ-спектроскопия, атомные спектральные методы, масс-спектрометрия);

4) химические (анализы методами «классической» химии).

В зависимости от конечной цели исследования углеводородный состав стабильного газового конденсата, нефти, дистиллятов и т. д. может быть выражен следующими способами:

- индивидуальный компонентный состав;
- фракционный состав по температурам кипения;
- групповой химический состав:

а) группы по числу атомов углерода в молекуле углеводорода или

б) группы по структуре гомологов — алканы, изоалканы, циклоалканы, арены и т. д.

Почти все перечисленные методы имеют прямое отношение к определению качественного и количественного углеводородного состава НГК. Методы, относящиеся к группам 3 и 4, а также жидкостную хроматографию в основном используют для исследования группового (по структуре) состава проб НГК [10], [82].

Ниже кратко проанализированы методы определения углеводородного состава, которые могут быть использованы для анализа проб ДК. При этом основное внимание уделено газохроматографическим методам анализа.

1.3.2.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОМ УГЛЕВОДОРОДНОМ СЫРЬЕ И ПРОДУКЦИИ

Содержание индивидуальных углеводородов C_1 – C_6 (на уровне 0,01 %масс. и выше) и сероводорода в нефти определяют методом газожидкостной хроматографии с использованием ДТП по ГОСТ 13379 [83]. В качестве неподвижной фазы для разделения углеводородов C_1 – C_5 используют активный оксид алюминия, содержащий 15 %масс. вазелинового масла, для разделения C_2 – C_6 — дибутилфталат на сферохроме-2 (рис. 1.15). Анализ проводят, применяя обратную продувку колонки потоком газа-носителя с регистрацией или без регистрации суммарного пика тяжелых углеводородов. Для расчета концентраций применяют метод абсолютной градуировки по *n*-гексану с учетом относительной чувствительности детектора к определяемым компонентам.

Углеводороды C_1 – C_5 и сероводород разделяют на хроматографической колонке, заполненной диатомитовым носителем (кирпич, цветохром, хроматон или динохром), обработанным *n*-гептадеканом (рис. 1.16). Диапазон определяемых концентраций сероводорода не указан. По-видимому, он соответствует диапазону определения углеводородов C_1 – C_5 (0,01–3,00 %масс.). Как видно из приведенных хроматограмм, разделение определяемых компонентов на набивных колонках не очень четкое.

Простой и эффективный подход к определению углеводородов C_1 – C_6 в стабилизированной сырой нефти методом газоадсорбционной хроматографии приведен в IP 344 [84].

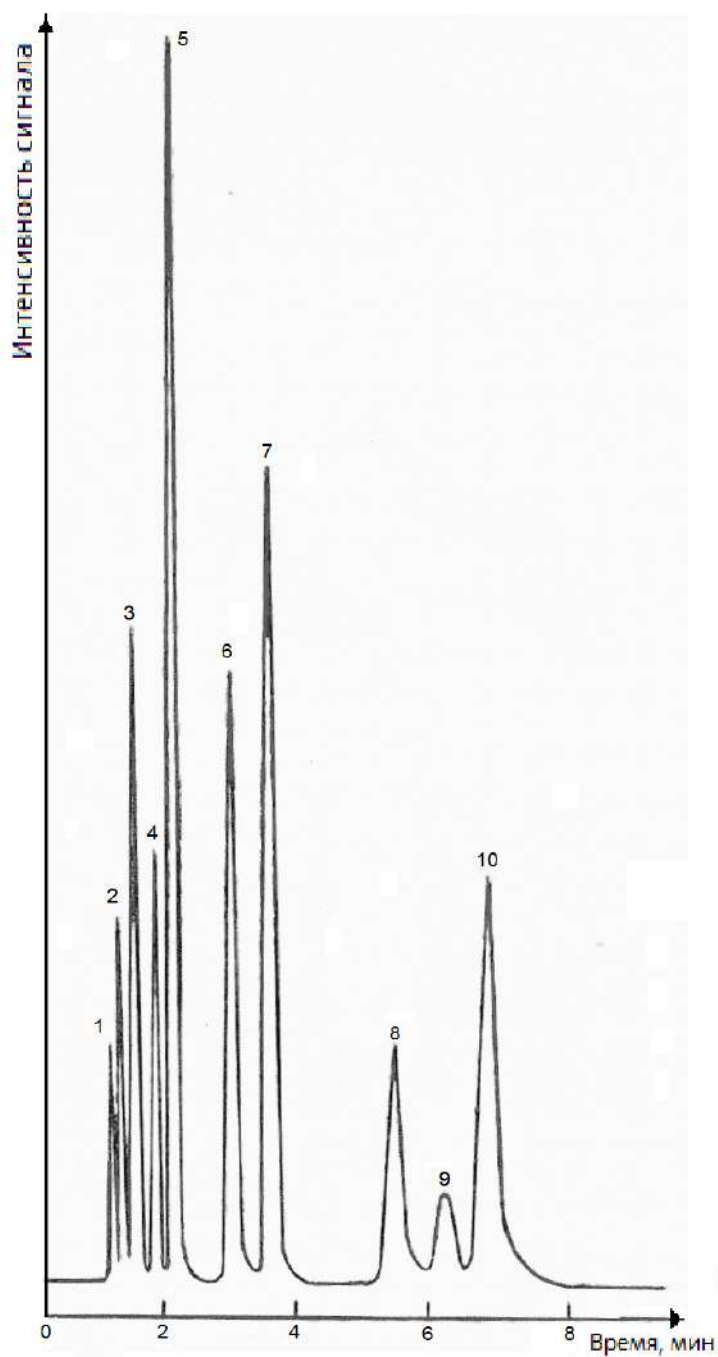


Рис. 1.15

Хроматограмма углеводородов C_2-C_6 по ГОСТ 13379 [83]:
 1 — воздух; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — *i*-бутан; 5 — *n*-бутан; 6 — *i*-пентан;
 7 — *n*-пентан; 8 — 2,3-диметилбутан + 2-метилпентан; 9 — 3-метилпентан;
 10 — *n*-гексан.

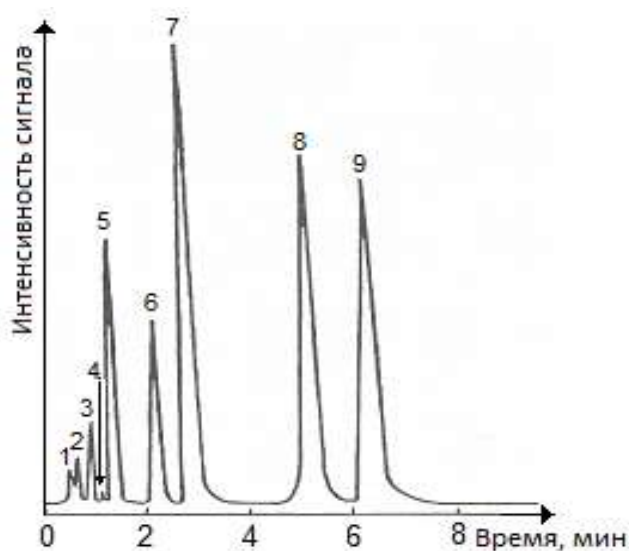


Рис. 1.16

Хроматограмма углеводородов C_1-C_5 и сероводорода по ГОСТ 13379 [83]:
 1 — воздух; 2 — метан; 3 — этан; 4 — сероводород; 5 — пропан; 6 — *i*-бутан;
 7 — *n*-бутан; 8 — *i*-пентан; 9 — *n*-пентан.

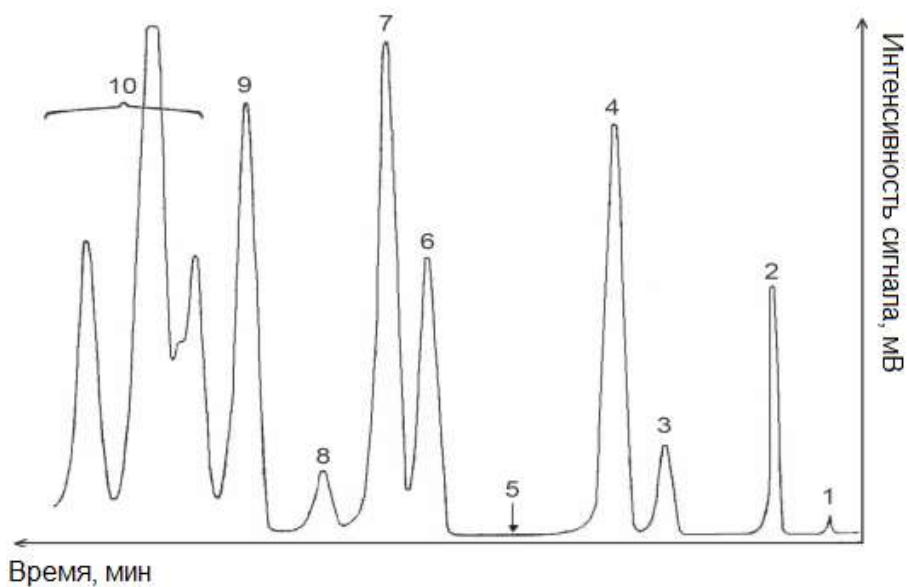


Рис. 1.17

Типовая хроматограмма легких углеводородов C_1-C_5
 в дегазированном конденсате по IP 344 [84]:
 1 — C_2H_6 ; 2 — C_3H_8 ; 3 — *i*- C_4H_{10} ; 4 — *n*- C_4H_{10} ; 5 — 2,2-диметилпропан;
 6 — *i*- C_5H_{12} ; 7 — *n*- C_5H_{12} ; 8 — циклопентан; 9 — 2,2-диметилбутан (внутренний стандарт);
 10 — группа C_6 .

Используют хроматограф, оборудованный ПИД и двумя насадочными колонками (предколонкой длиной 0,3 м и основной аналитической колонкой длиной 2 м), заполненными сорбентом Hayesep Q или Porapak Q. Анализ проводят, применяя обратную продувку предколонки потоком газа-носителя без регистрации суммарного пика тяжелых углеводородов. На основной колонке углеводороды разделяют на отдельные компоненты вплоть до 2,2-диметилбутана, а изомеры гексана регистрируют в виде группы (рис. 1.17). Массовую долю углеводородов C_1 – C_6 определяют методом внутреннего стандарта, в качестве которого используют 2,2-диметилбутан. С развитием капиллярной ГХ IP 344 [84] перестал соответствовать современным требованиям и был отменен.

1.3.2.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ

В последнее время газовую хроматографию широко применяют для получения данных по компонентно-фракционному составу углеводородных проб. Метод анализа, при котором длительные и трудоемкие процедуры физической разгонки проб нефти и нефтепродуктов (см. раздел 8.1.1) заменяют их экспрессным газохроматографическим анализом, получил название «имитированная газохроматографическая разгонка» (ИГХР). При ее использовании времена удерживания углеводородов на хроматограмме могут быть конвертированы в их температуры кипения, после чего рассчитывают содержание соответствующих фракций.

Родоначальником нормативных документов, описывающих методы ИГХР, является ASTM D 2887 [85], первая версия которого была одобрена к использованию в 1973 г. (относительно недавно принят аналогичный стандарт ISO 3924 [86]). ASTM D 2887 [85] позволяет анализировать нефтепродукты и фракции с температурами кипения 55–538°C (100–1000°F). Определения проводят в режиме линейного программированного нагрева, используя набивную или капиллярную газохроматографическую колонку с неполярной неподвижной фазой. Для анализа образцов с начальной температурой кипения ниже 93°C (200°F) требуется охлаждение колонки до температуры ниже окружающей среды (с помощью жидкого диоксида углерода или жидкого азота). Растворение проб в сероуглероде позволяет снизить массу подаваемых в хроматограф проб и улучшить точность их дозирования (особенно при анализе вязких проб). В качестве детекторов можно использовать как ДТГ, так и ПИД.

Как правило, данные по фракционному составу углеводородов представляют в виде фракций, выкипающих через каждые 10°C. Для получения градуировочной зависимости (рис. 1.18) хроматографируют СО — раствор смеси углеводородов, покрывающий для проб диапазон температур кипения, в сероуглероде. Массовую долю каждой фракции определяют методом внутренней нормализации (МВН) площадей хроматографических пиков (см. гл. 2). Проверку правильности получаемых данных проводят с помощью друго-

го СО — стандартного образца фракционного состава (например, фирмы Supelco — ASTM D 2887 Reference Gas Oil). В ASTM D 2887 [85] (приложение X2) указано, что на ряде образцов проводилось межлабораторное сравнение метода ИГХР и физической разгонки по ASTM D 2892 [87].

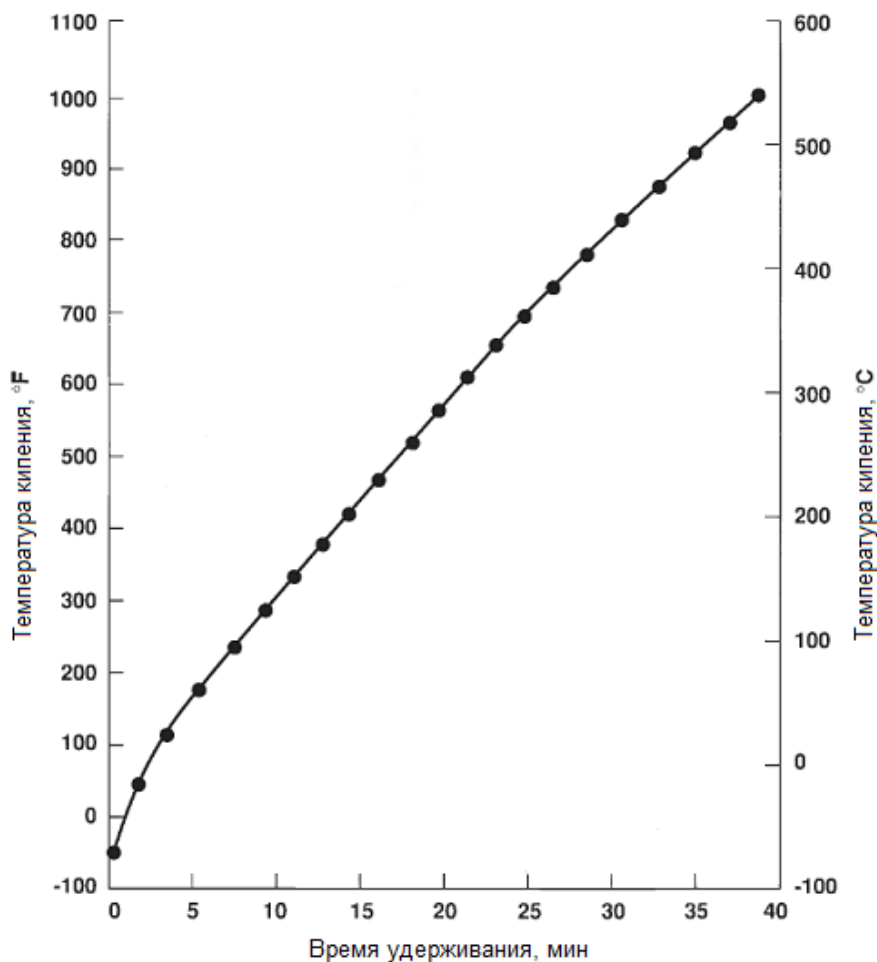


Рис. 1.18

Типичная градуировочная кривая по ASTM D 2887 [85]

Во всех случаях наблюдалось очень хорошее соответствие между результатами, полученными двумя методами. При этом время проведения анализа методом ИГХР приблизительно на порядок меньше, чем по [87]. Более того, ИГХР позволяет более точно определять значения начальной и конечной температур кипения пробы.

Последние достижения в области газовой хроматографии позволили существенно расширить возможности ИГХР (табл. 1.9).

Таблица 1.9

**Некоторые характеристики стандартов ASTM International,
в которых применяют методологию ИГХР**

Обозначение	Диапазон температур кипения углеводородов пробы, °С	Рекомендуемые колонки (длина × диаметр × толщина слоя НФ — 100%-диметилполисилоксан либо применяемая насадка)	Примечания
1	2	3	4
<i>Анализ высококипящих проб (без нелетучего остатка)</i>			
ASTM D 2887 [85]	До 538	0,5–1,5 м × 3,2–6,4 мм (внешний). Насадка — 10% UC-W98 на Chromosorb P; 10% SE-30 на Chromosorb P; 3% OV-1 на Diatoport S и т. д.	Расчет концентраций — МВН
ASTM D 6352 [88]	174–700 (C ₁₀ –C ₉₀)	5 м × 0,53 мм (внутренний) × 0,1 мкм. Материал колонки — покрытый алюминием или полиимидом кварц, нержавеющая сталь	Расчет концентраций — МВН
ASTM D 7213 [89]	100–615	5 м × 0,53 мм (внутренний). Толщина слоя НФ: 0,5–1,0 мкм (п. 6.3); 0,1–1,0 мкм (табл. 2). Материал колонки — стекло, кварц, нержавеющая сталь	Расчет концентраций — МВН
ASTM D 7500 [90]	100–735 (до C ₁₁₀)	5 м × 0,53–0,75 мм (внутренний) × 0,09–0,17 мкм. Материал колонки — металл (нержавеющая сталь)	Расчет концентраций — МВН
ASTM D 7798 [91]	До 538	2–4 м × 0,18–0,32 мм (внутренний) × 0,1–1,0 мкм. Материал колонки — кварц или нержавеющая сталь	Расчет концентраций — МВН. Ультрабыстрая ГХ
ASTM D 7807 [92]	До 538	10 м × 0,53 мм (внутренний). Толщина слоя НФ: 0,5–2,65 мкм. Материал колонки — стекло, кварц, нержавеющая сталь	ИГХР углеводородов и ССС. Сумма ССС — абсолютная градуировка. Распределение по фракциям — МВН
<i>Анализ высококипящих проб (с нелетучим остатком)</i>			
ASTM D 5307 [93]	До 538	0,457–0,61 м × 3,17 мм (внутренний). Насадка — 10% UCW-982 на Chromosorb P-AW; 3% OV-1 на Chromosorb W-HP; 10% SE-30 на Chromosorb P-AW	Расчет концентраций — МВН и метод внутреннего стандарта (нелетучий остаток). Отменен в 2011 г.

1	2	3	4
ASTM D 7169 [94]	До 720 (C ₄ –C ₁₀₀)	5 м × 0,53 мм (внутренний) × × 0,09–0,17 мкм. Материал колонки — покрытый алюминием кварц или металл (нержавеющая сталь)	Расчет концентраций отго- няемых из колонки углево- дородов — МВН. Долю нелетучего остатка определяют путем сравне- ния площадей хромато- грамм СО и пробы
<i>Анализ среднекипящих проб (без нелетучего остатка)</i>			
ASTM D 3710 [95]	До 260	0,5–1,5 м × 3,2–6,4 мм (внешний). Насадка — 10% UCW-982 на Chromosorb P; 20% Supelco 2100 на Chromosorb W; 10% OV-101 на Chromosorb P и т. д.	Расчет концентраций — абсолютная градуировка. Отменен в 2014 г.
ASTM D 7096 [96]	До 280	15–30 м × 0,53 мм (внутренний) × × 5,0 мкм. Материал колонки не указан	Расчет концентраций — абсолютная градуировка

Развитие метода ИГХР идет по нескольким направлениям. Сначала основные усилия исследователей были направлены на распространение метода на более высококипящие углеводороды. В результате верхняя граница допустимой температуры кипения анализируемых проб повысилась от 538°C [85] до 700°C [88] и далее до 735°C [90]. Для количественного введения в хроматограф труднолетучих соединений потребовалась разработка специальных узлов подачи пробы. Обычно для высокотемпературной ИГХР используют программируемый по температуре испаритель (programmable temperature vaporization — PTV) или холодный ввод пробы в колонку (cool on-column injection — СОС). Определения проводят исключительно с применением капиллярных колонок и ПИД. Хотя состав используемой в капиллярных колонках НФ (100%-диметилполисилоксан) остался прежним, изменились требования к материалу колонки — вместо «стандартного» плавленого кварца стали применять кварц, покрытый алюминием или полиимидом, а при более высоких температурах — только нержавеющую сталь (табл. 1.9). Для высокотемпературной ИГХР применяют короткие (обычно 5 м) капиллярные колонки. Получаемые при этом хроматограммы (рис. 1.19) разительно отличаются от привычного «частотола». Для минимизации блокировки ПИД остатками сгоревшей неподвижной фазы, которая частично испаряется при используемых при проведении анализа температурах (до 435°C), диаметр отверстия горелки увеличивают до 0,45–0,50 мм.

Из методологических аспектов высокотемпературной ИГХР особое внимание уделяют проверке работоспособности применяемой газохроматографической системы и корректному учету холостого опыта. Во всех рассматриваемых стандартах [85]–[94] подчеркивается, что в их основу положен принцип зависимости отклика ПИД только от массы углеводорода, но не от структуры последнего.

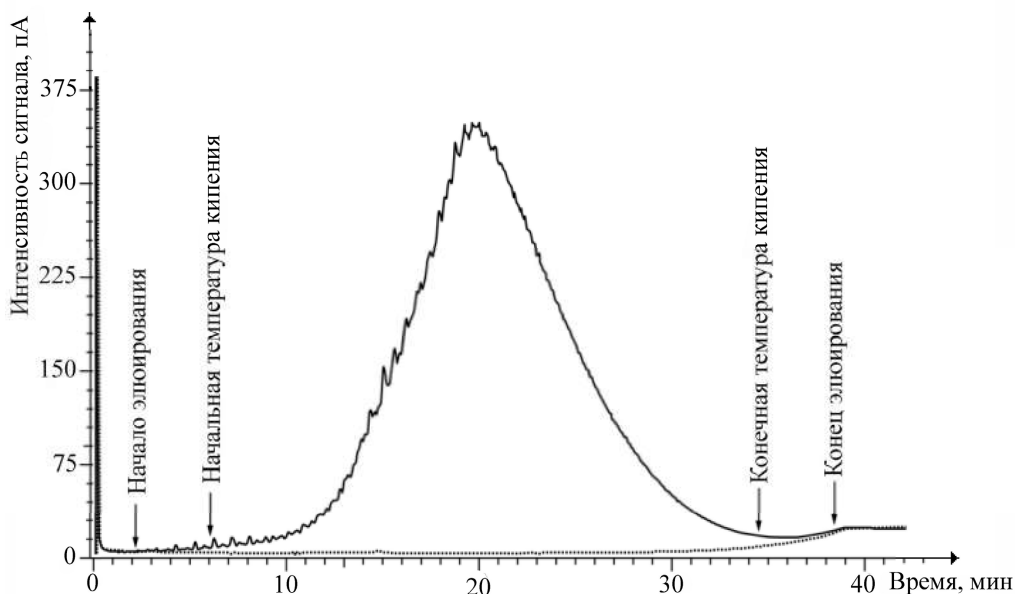


Рис. 1.19

Типовая хроматограмма пробы с конечной температурой кипения 700°C (по [90])

Тем не менее в каждом случае прописана необходимость хроматографирования СО, нормальные алканы которого охватывают весь диапазон температур кипения углеводородов, определяемых согласно данному НТД (рис. 1.20). Полученные при этом данные, во-первых, используют для построения градуировочной кривой для ИГХР (рис. 1.18). Во-вторых, эти же данные применяют для расчета факторов отклика (например, относительно C_{40}), которые для различных алканов должны совпадать в пределах $\pm 5\%$. В [94] четко указано назначение этих расчетов — **проверка работоспособности газохроматографической системы в целом**. То есть отклонение относительных факторов отклика от единицы больше чем на 5% указывает на существование проблем с вводом пробы в хроматограф, недостаточно стабильную скорость потока газа-носителя, частичную блокировку горелки ПИД или на комбинацию этих факторов. С этой целью анализ СО проводят при постановке методики, а также после внесения значимых изменений в конфигурацию хроматографа или в режим определения.

В 2013 г. была принята первая версия ASTM D 7798 [91], в котором анализ методом ИГХР был реализован в формате ультрабыстрой газовой хроматографии. Наряду с использованием коротких (2–4 м) капиллярных колонок (табл. 1.9) в [91] применяют их прямой нагрев со скоростями, в 10–15 раз превышающими скорость нагрева колонок в камере термостата. В результате время полного аналитического цикла одной пробы с конечной температурой кипения не выше 538°C составляет не более пяти минут (рис. 1.21). Наконец, в ASTM D 7807 [92] методология ИГХР была распространена на определение CCC (см. раздел 1.4).

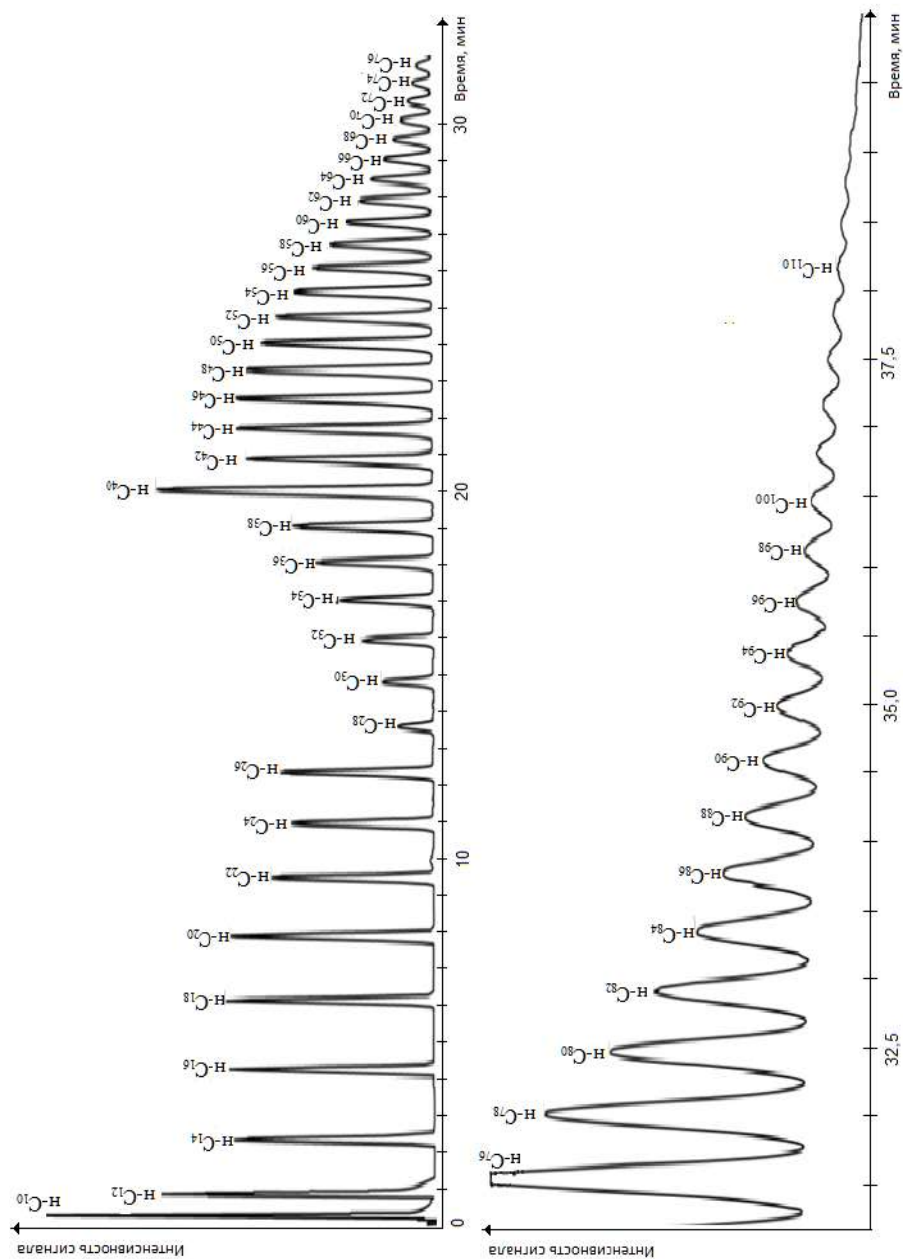


Рис. 1.20
Типовая хроматограмма градуировочной смеси [90]

Оригинальный подход к определению фракционного углеводородного состава дегазированного конденсата (до C_{44} или C_{12+v}) предложен в ГОСТ Р 57851.2 [75]. Для хроматографического разделения индивидуальных углеводородов и фракций углеводородов (ранжированных по числу атомов углерода или по температурам кипения) применяют капиллярную колонку с детектированием на ПИД. Экспериментальные условия (табл. 7 [75]) близки к условиям, приведенным в СТО Газпром 5.5-2007 [97] (табл. 7.4). Но в [97], как и в большинстве аналогичных российских и зарубежных НТД, в которых приведены методы ИГХР углеводородного сырья, анализируемую пробу перед введением в хроматограф разбавляют сероуглеродом. Он хорошо смешивается со всеми компонентами УВС (включая асфальтены), а также образует относительно небольшой пик на хроматограмме при использовании ПИД. Степень разбавления проб в различных НТД варьируется, но обычно она весьма существенна — от 1 : 20 в [97] до 1 : 50 в ASTM D 7312 [89]. Разбавление пробы сероуглеродом позволяет одновременно решить две важные задачи.

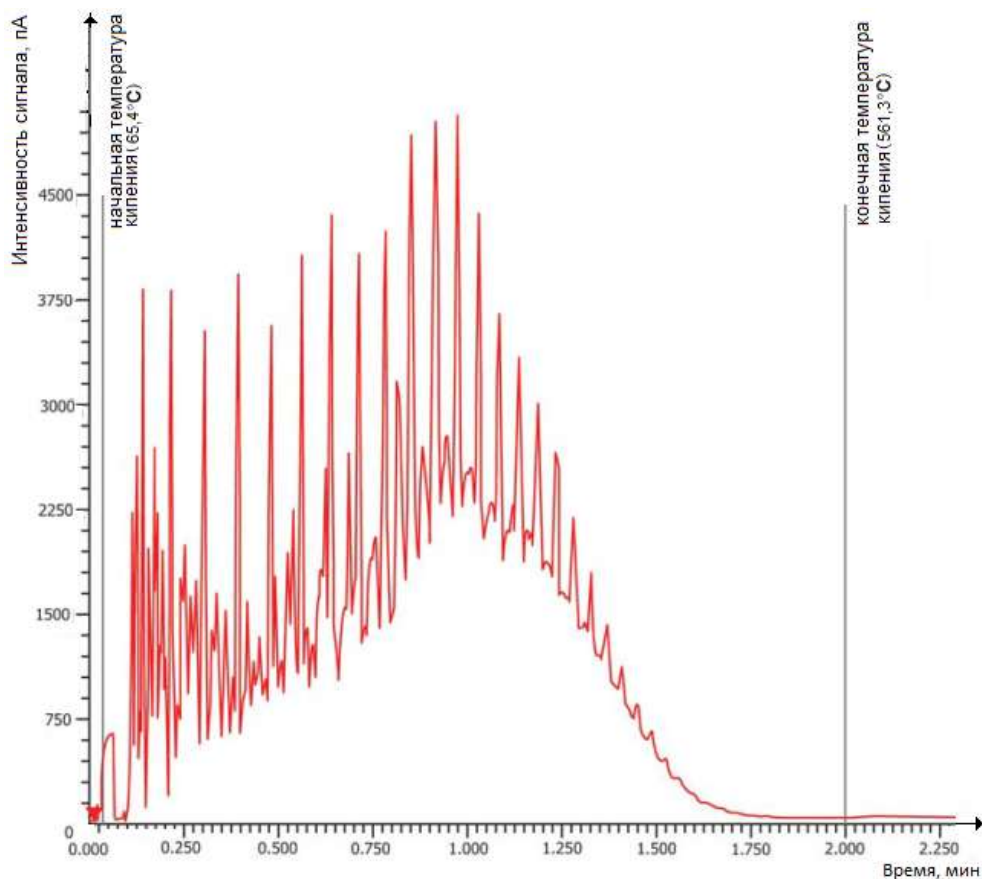


Рис. 1.21
Хроматограмма стандартного образца газойля,
полученная методом ультрабыстрой газовой хроматографии (по [91])

Во-первых, без разбавления вязкие конденсаты некоторых месторождений (например, Оренбургского НКМ) невозможно количественно ввести в хроматограф. Во-вторых, разбавление позволяет избежать перегрузки детектора основными компонентами пробы. Вместо сероуглерода можно использовать циклогексан (например, [89], [92]), но его сигнал при использовании ПИД весьма велик. ГОСТ Р 57851.2 [75] регламентирует метод ИГХР неразбавленного дегазированного конденсата.

В-третьих, в [75] и [97] принципиально различаются подходы к расчету содержаний углеводородов в анализируемой пробе. В [97] расчет компонентно-фракционного углеводородного состава проводят методом внутренней нормализации, как и в аналогичных международных стандартах (табл. 1.9). Метод МВН основан на том, что величина сигнала ПИД зависит только от массы углеводорода, но не от его структуры [85]–[94]. Применение метода абсолютной градуировки [75] основано на предположении, что структура углеводорода оказывает влияние на чувствительность его определения с помощью ПИД. Для вычисления значения молярного или массового градуировочного коэффициента (абсолютного или относительного) каждого компонента хроматографируют градуировочные смеси (рис. 1.22). Для фракций углеводородов значение градуировочного коэффициента устанавливается методом интерполяции по зависимости градуировочных коэффициентов *n*-алканов от их температур кипения для значения средней температуры кипения фракции. Теоретические основания для отказа от внутренней нормализации в пользу метода абсолютной градуировки проанализированы в главе 2.

Еще одним существенным недостатком [75] является отсутствие процедуры проверки правильности используемого метода применительно к определению распределения углеводородов пробы по температурам кипения. Данная процедура проводится с использованием специальных стандартных образцов и является обязательной для аналогичных международных стандартов (например, [85], [86]).

Определение фракционного состава бензинов (с максимальной температурой кипения компонентов при атмосферном давлении 260°C) методом ИГХР рассмотрено в ASTM D 3710 [95]. В 2014 г. он был отменен, его функции перешли к ASTM D 7096 [96]. При этом характеристики метода анализа были существенно улучшены — повышена допустимая максимальная температура кипения проб (до 280°C), введена экспериментальная проверка факторов отклика используемой хроматографической системы. Хотя в ASTM D 3710 [95] допускалось применение любых колонок, обеспечивающих требуемое разделение компонентов пробы, а также ПИД и ДТП в качестве детекторов, в таблице экспериментальных условий в качестве «стандартных» фигурировали набивные колонки и ДТП. В ASTM D 7096 [96] используют мегаборные капиллярные колонки (табл. 1.9) и ПИД. Стандарт [96] применим к определению углеводородного состава бензинов, содержащих оксигенаты (приведена процедура учета их влияния на получаемые результаты) (рис. 1.23). Большое внимание в [95], [96] уделено корректному учету холостого опыта.

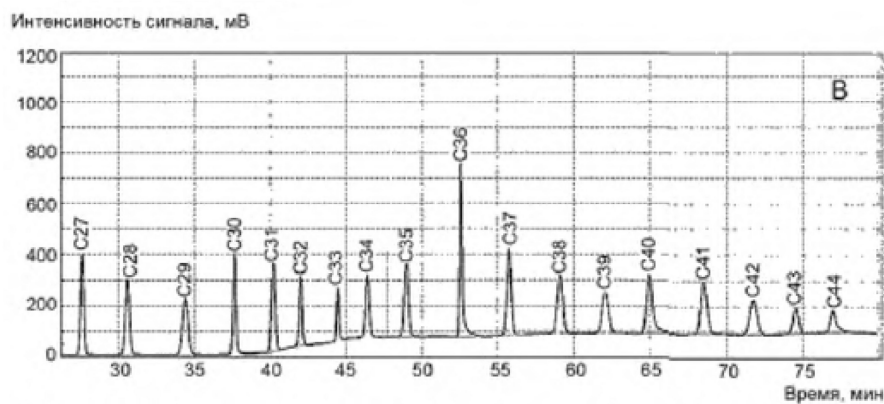
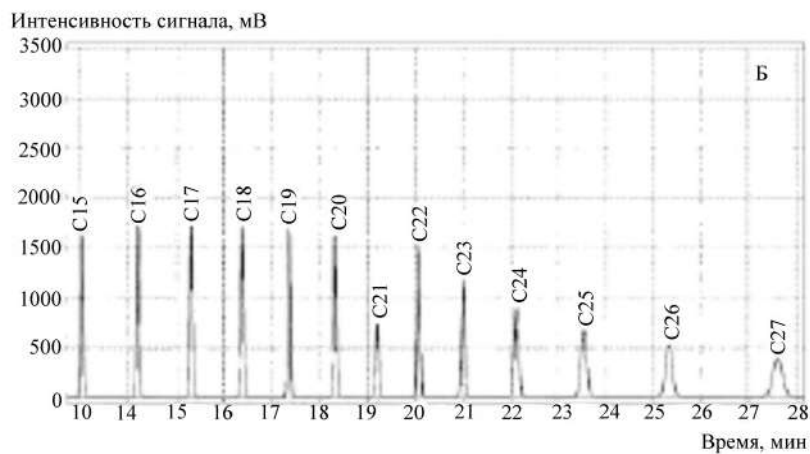
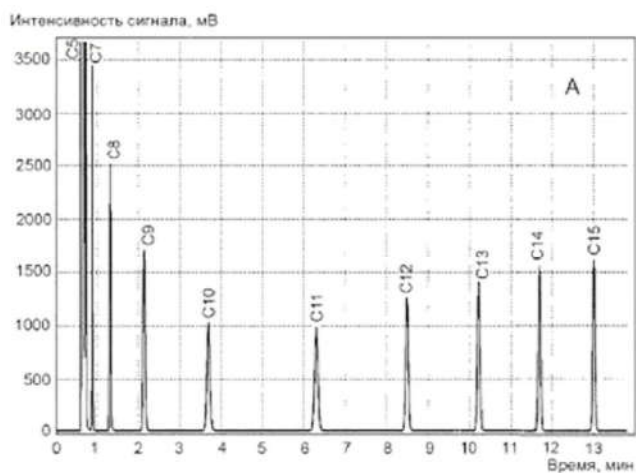


Рис. 1.22
Хроматограмма градуировочной смеси C₅–C₄₄
(разбита на три части; условия хроматографирования представлены в таблице 7 [75])

Распределение углеводородов пробы по температурам кипения в [95], [96] может быть представлено в двух форматах. Это либо **повышение температуры кипения** при отгонке 1 %об. пробы (формат, максимально приближенный к физической разгонке), либо **объем пробы**, отгоняемый при повышении температуры кипения на 10°C. Переход от расчета массы углеводородов в пробе [85] к их объемам привел к невозможности использования метода внутренней нормализации. Поэтому для расчета концентраций углеводородов в [95], [96] применяют абсолютную градуировку. Правильность получаемых данных проверяют путем анализа стандартного образца бензина.

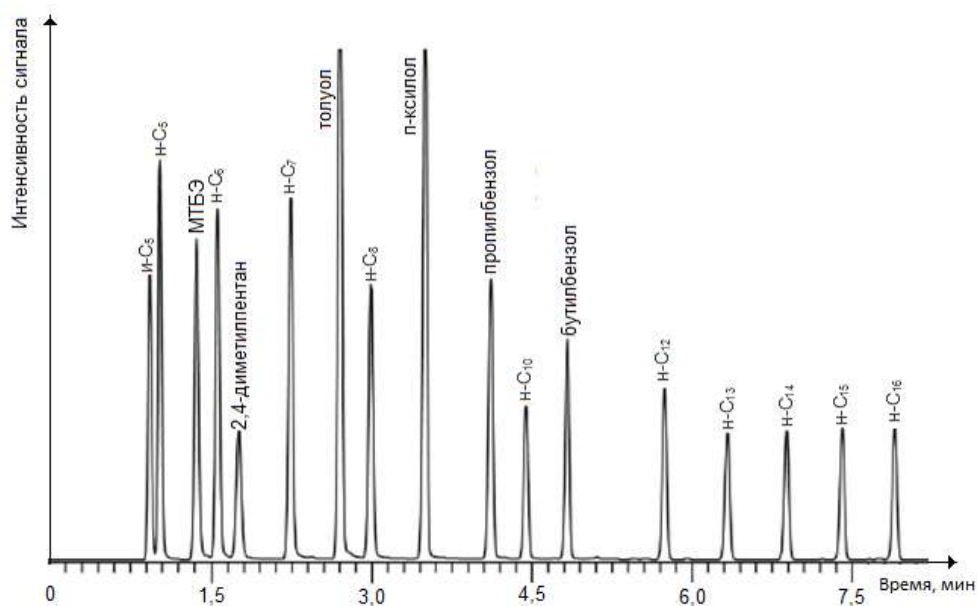


Рис. 1.23

Хроматограмма стандартного образца для проверки факторов отклика компонентов бензина, содержащего МТБЭ [96]

ASTM D 5307 [93] регламентирует методику определения распределения по температурам кипения (до 538°C) углеводородов сырой нефти. Сумму более высококипящих углеводородов (нелетучий остаток) определяют по разности; для этого проводят отдельный анализ пробы в присутствии внутреннего стандарта. В [93] приведено описание трех набивных колонок, на которых были получены хорошие результаты. На практике данный стандарт часто реализовался с использованием капиллярных колонок, применение которых позволяло улучшить разделение пиков определяемых компонентов. В связи с достижениями высокотемпературной хроматографии, в 2011 г. ASTM D 5307 [93] был заменен на ASTM D 7169 [94].

В ASTM D 7169 [94] приведена методика определения в сырой нефти и остатках от ее перегонки углеводородов с максимальной температурой кипения

720°C, что соответствует углеводородам n -C₁₀₀. Используемые капиллярные колонки (детектор — ПИД; табл. 1.9) не очень хорошо делят углеводороды C₄–C₈, на пики которых к тому же накладывается сигнал от применяемого растворителя — сероуглерода (рис. 1.24). Поэтому при значительных содержаниях легких углеводородов в пробе и необходимости их точного определения требуется проведение дополнительного анализа.

В основном в [94] применяют такую же методологию высокотемпературной ИГХР, что и в рассмотренных выше стандартах [88]–[90]. Для определения доли нелетучего остатка в пробе применяют оригинальный вариант абсолютной градуировки. В хроматограф вносят растворенный в сероуглероде стандартный образец (Reference Oil 5010), который элюируется из колонки полностью. Площадь полученной хроматограммы является суммой площадей небольшого пика растворителя, а также пика, образованного известным количеством СО. Долю нелетучего остатка в пробе рассчитывают пропорционально степени занижения площади хроматограммы раствора пробы относительно площади хроматограммы СО. Содержащийся в пробе нелетучий остаток оседает в лайнере или на начальном участке применяемой колонки, что приводит к необходимости постоянного контроля за их состоянием.

1.3.2.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКЦИИ

Для определения индивидуального углеводородного состава пробы используют метод капиллярной газовой хроматографии, например ГОСТ Р 52714 [98] (содержит два метода — А и Б). Метод А, который фактически является переводом ASTM D 5134 [99], содержит описание методики определения индивидуального углеводородного состава (до n -нонана включительно) таких нефтепродуктов, как прямогонный бензин, алкилаты и продукты риформинга. В методе А используют капиллярную колонку длиной 50 м с привитой метилсиликоновой фазой толщиной 0,5 мкм; температура нагрева колонки — 35–200°C (время выдержки на изотерме 10 мин). Используемая процедура позволяет получать по крайней мере 250 пиков/анализ. Хроматографические пики идентифицируют, сравнивая их индексы удерживания с приведенными табличными значениями или визуально путем сравнения с хроматограммой стандартного образца.

Массовую концентрацию каждого компонента определяют методом внутренней нормализации (МВН) площадей их пиков с учетом соответствующих коэффициентов чувствительности. Для всех соединений его значение принимают равным 1,00, кроме бензола (0,90) и толуола (0,95). Концентрации соединений, хроматографические пики которых элюируются после n -нонана, суммируют и приводят в виде C_{10+В}.

Недавно принят ГОСТ 33902 [100] (идентичен последней (2013) версии ASTM D 5134 [99]), который мало отличается от метода А ГОСТ Р 52714 [98].

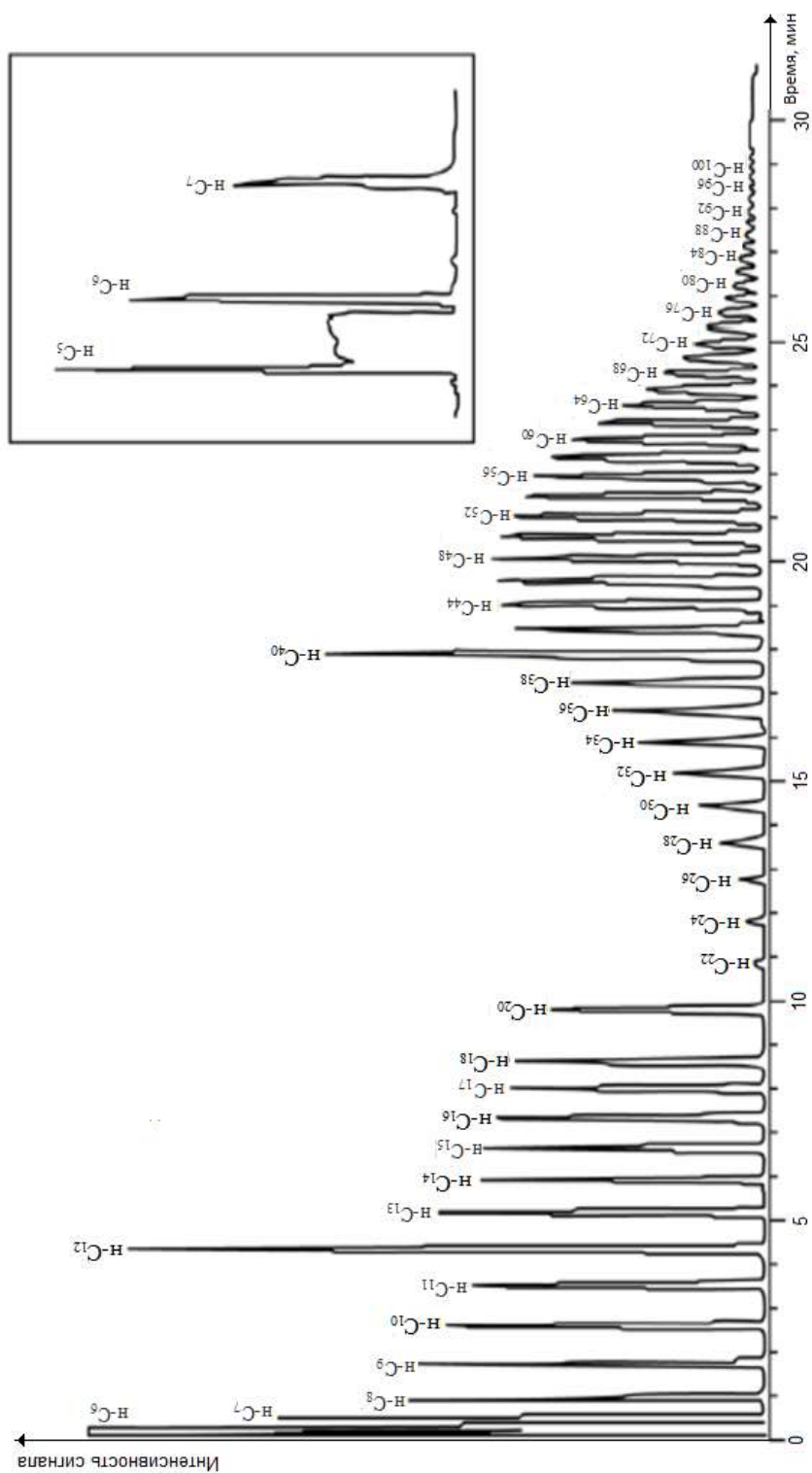


Рис. 1.24

Хроматограмма градуировочной смеси C_5-C_{100} (введена в хроматограф при -20°C) для построения зависимости времен удерживания углеводородов от их температур кипения (на врезке — участок $n-C_5-n-C_7$) (по [94])

Данный метод применим для анализа углеводородных продуктов, которые отгоняются на 98% при температуре не выше 250°C и содержат меньше 2 %об. олефинов. Более высокие концентрации олефинов, а также спирты, эфиры и другие органические соединения с близкой летучестью могут элюироваться вместе с насыщенными или ароматическими углеводородами, завышая получаемые результаты. С целью устранения этих ограничений, а также расширения круга определяемых компонентов в ГОСТ Р 52714 [98] имеется метод Б, разработанный на базе ASTM D 6730 [101]. Метод Б позволяет определять индивидуальные углеводороды (до C₁₂ включительно), группы *n*-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых и олефиновых углеводородов и оксигенаты в диапазоне 1–45 %масс. Как и метод А, метод Б позволяет определять индивидуальные углеводороды с концентрацией не менее 0,05 %масс. Углеводороды, элюирующиеся после C₁₂, определяют в виде группы.

Расширение возможностей метода достигается за счет увеличения длины используемой капиллярной колонки с привитой метилсиликоновой фазой до 100 м, применения многоступенчатого режима программирования температуры колонок, увеличения времени выдерживания колонки при 200°C с 10 до 20 мин либо применения низкотемпературного термостатирования (до 0°C) и повышения конечной температуры колонки до 270°C (для анализа автомобильных бензинов, содержащих оксигенаты). Идентификацию пиков на хроматограмме проводят по линейным или логарифмическим индексам удерживания углеводородов, расчет которых проводят на основе времен удерживания индивидуальных *n*-парафинов C₅–C₁₂. Но в методе Б не указано, каким образом на основе полученных данных рассчитывают концентрацию определяемых компонентов при анализе проб, содержащих оксигенаты.

К ASTM D 6730 [101] близок по своим характеристикам ASTM D 6729 [102], перевод последней (2014) версии которого положен в основу ГОСТ Р 56873 [103]. Для определения в бензинах ароматических соединений в ASTM D 3606 [104], ASTM D 5580 [105] (и аналогичных ГОСТ 33901 [106], ГОСТ 33898 [107]) последовательно используют две колонки — с неполярной и высокополярной НФ. Однако детальное рассмотрение этих стандартов выходит за рамки данной работы, так как к углеводородному составу жидкого УВС не предъявляют такие же жесткие требования, как к составу бензинов. Поэтому применение таких стандартов, как [103], [106], [107], для определения состава проб НГК крайне маловероятно.

1.3.2.3. ПРЯМОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

За рубежом стандартным подходом является прямой ввод в хроматограф проб НГК, находящихся под давлением (табл. 1.10). Соответствующий стандарт (GPA-2186 [73]) был опубликован в качестве рекомендуемого стандарта (tentative standard) еще в 1986 г., а в 2002 г. получил статус «нормального» стандарта.

Согласно GPA-2186 [73], легкие компоненты (азот, диоксид углерода и углеводороды C_1 – C_5) разделяют в изотермическом режиме с применением набивной колонки (насадка — Chromasorb P, 30% DC 200/500) и измеряют с помощью ДТП. Остальные углеводороды разделяют на капиллярной колонке типа DB-1 длиной 60 м и измеряют с помощью ПИД. Пробы НГК подают непосредственно в хроматограф из пробоотборника поршневого типа. Определения проводят методом абсолютной градуировки по стандартным смесям, близким по составу к анализируемым пробам.

Таблица 1.10

Прямое определение химического состава проб НГК

Компонент	Диапазон определяемых концентраций	
	GPA-2103 [108] (%мол.)	GPA-2186 [73] (%масс.)
Азот	0,01–5,0	0,005–5,000
Диоксид углерода	0,01–5,0	0,005–5,000
Метан	0,01–40,0	0,001–5,000
Этан	0,01–15,0	0,001–95,000
Пропан	0,01–15,0	0,001–100,000
Изобутан	0,01–15,0	0,001–100,000
<i>n</i> -Бутан	0,01–15,0	0,001–100,000
2,2-Диметилпропан	0,01–15,0	0,001–100,000
Изопентан	0,01–15,0	0,001–50,000
<i>n</i> -Пентан	0,01–15,0	0,001–50,000
2,2-Диметилбутан	0,01–50,0	—
2,3-Диметилбутан	0,01–50,0	—
2-Метилпентан	0,01–50,0	—
3-Метилпентан	0,01–50,0	—
Циклопентан	0,01–50,0	—
<i>n</i> -Гексан	0,01–50,0	—
Гексаны	—	0,001–30,000
Гептаны + высшие	5,0–80,0	0,001–30,000

Стандарт GPA-2103 [108] фактически является упрощенным вариантом GPA-2186 [73]. В нем используют только набивную колонку с тем же сорбентом, предколонку для отделения углеводородов $C_{7+в}$ и ДТП. Диапазоны определяемых концентраций компонентов для этих двух стандартов несколько различаются (в частности, методом [108] возможен анализ проб НГК с содержанием метана до 40 %мол., табл. 1.10). Основным недостатком стандартов [73], [108] является то, что в них не предусмотрено определение углеводородов тяжелее C_{16} , а также серосодержащих соединений.

Первым нормативным документом в РФ, содержащим методику прямого (без разгазирования) определения состава НГК, являлся СТО Газпром 5.5 [97] (см. гл. 5). Недавно принятый ГОСТ Р 57851.3 [109] регламентирует методики

прямого определения в НГК углеводородных компонентов (азота, диоксида углерода), углеводородов C_1 – C_{44} , метанола и серосодержащих соединений. Он в значительной степени основан на наработках [97] (например, сравнить таблицы 5 и 6 Изменения № 1 СТО Газпром 5.5 [110] и таблицы 8.2 и 8.3 [109]).

В то же время между [109], с одной стороны, и [19], [97], [110], с другой стороны, имеются существенные различия. В первую очередь они касаются расчета содержаний углеводородов тяжелее пентанов в анализируемой пробе. В [19], [97], [110] расчет проводят широко применяемым методом внутренней нормализации, который основан на независимости чувствительности ПИД от числа атомов углерода n (при $n \geq 5$) в молекуле углеводорода и от его структуры (см. гл. 2). В [109] эти компоненты пробы НГК определяют методом абсолютной градуировки наравне с остальными аналитами. При определении серосодержащих соединений с помощью ПФД в [19], [97], [110] используют зависимости площади пика ССС от массы содержащейся в нем серы (см. п. 1.4.1.2). В [109] применяют зависимость площади или высоты пика ССС от значения его молярной или массовой доли в пробе. Наконец, в [109] рассчитывают фракционный состав пробы НГК, начиная с метана (рис. 1.25), хотя обычно этот подход для газообразных углеводородов не используют (см. предыдущий раздел). Следует отметить, что термин «фракционный состав» в [109] и в [19], [97], [110] трактуется по-разному.

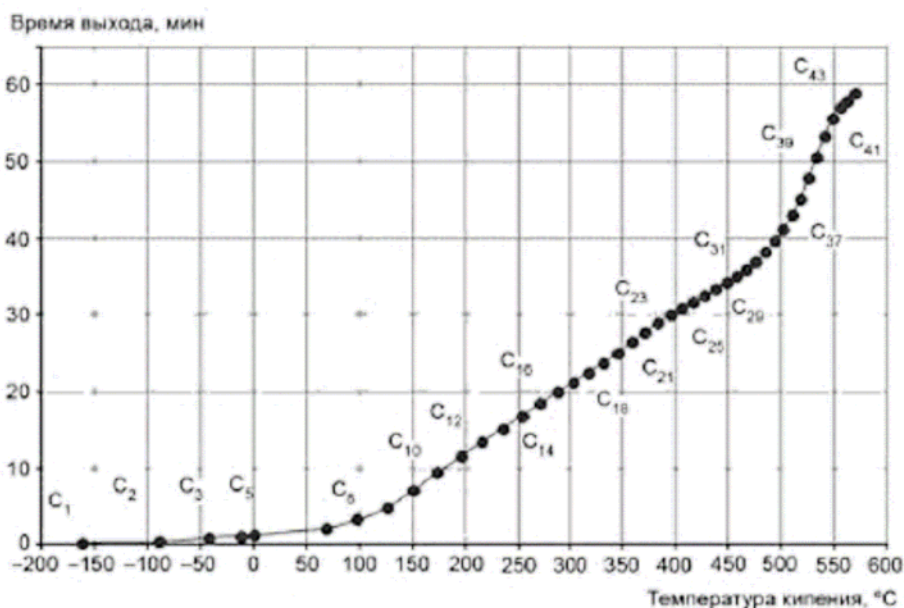


Рис. 1.25

Типовой график зависимости времени выхода n -алканов C_1 – C_{44} градуировочной смеси от их температур кипения [109]

Стандарт ISO 7941 [112] описывает аналогичную методику определения в СУГ углеводородов, массовая доля которых выше 0,1%. Методика может быть использована для анализа СУГ, которые содержат предельные и непредельные углеводороды C_2 – C_5 (рис. 1.27). Для проведения анализа используют хроматограф, оборудованный дозатором для ввода жидкой пробы объемом 0,5–1,0 мкл или дозатором для ввода до 0,5 см³ газовой пробы. Условия проведения анализа для различных СУГ приведены в таблице 1.11. Идентификацию компонентов проводят по их относительным временам удерживания, полученным для эталонной смеси или чистых углеводородов. Определение концентрации компонентов (как в массовых, так и в молярных долях) проводят методом внутренней нормализации с учетом относительных коэффициентов чувствительности (детекторы — ДТП или ПИД).

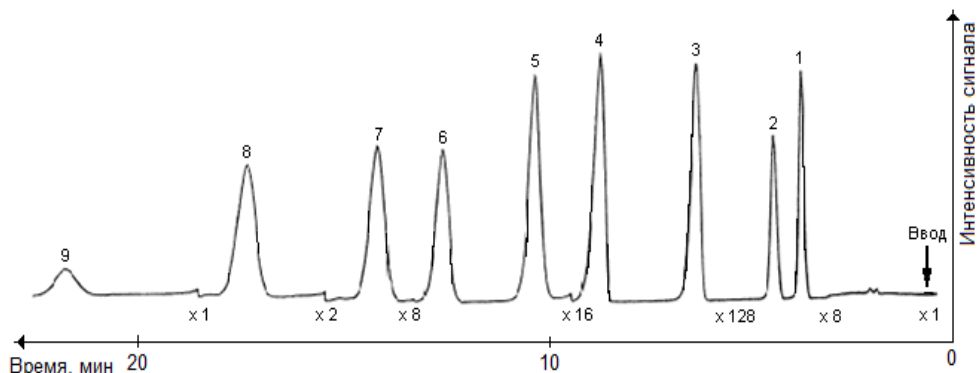


Рис. 1.27

Типовая хроматограмма товарного бутана, полученная на колонке с ди-*n*-бутилмалеатом:

1 — этан + этен; 2 — пропен; 3 — *i*-бутан; 4 — *n*-бутан; 5 — бутен-1 + *i*-бутен;
6 — *транс*-бутен-2; 7 — *цис*-бутен-2; 8 — *i*-пентан; 9 — *n*-пентан.

Таблица 1.11

**Условия проведения газохроматографического анализа СУГ
в соответствии с [112]**

Параметр	Пропан	Бутан	Смесь пропана и бутана технических (СПБТ)
Длина колонки, м	11	8	6
Неподвижная фаза (НФ)	ди- <i>n</i> -бутилмалеат + β,β' -оксидипропионитрил	ди- <i>n</i> -бутилмалеат	Себаконитрил (1,8-ди- цианооктан)
Внутренний диаметр колонки, мм	2–5		
Продолжительность анализа, мин	30–35		

ASTM D 2163 [113] во многом аналогичен ISO 7941 [112]. Для разделения компонентов СУГ используют насадочные хроматографические колонки с нанесенной неподвижной фазой. Среди рекомендованных НФ наилучшие характеристики у фазы, состоящей из диметилсульфолана, бензилцианида и нитрата серебра, так как на ней разделяются все углеводороды, входящие в состав СУГ, вплоть до пентанов. В зависимости от типа НФ длина колонок варьируется от 4 до 15 м. Внешний диаметр колонки составляет 6,4 мм, за исключением случая, когда в качестве неподвижной фазы используют гексаметилфосфорамид — для него используют колонку с внешним диаметром 3,2 мм. Температура колонок в зависимости от типа НФ составляет 25–90°C (определения проводят в изотермическом режиме). Идентификацию углеводородов проводят по их относительным временам удерживания. Концентрации углеводородов рассчитывают методом абсолютной градуировки. В последней (2014) версии ASTM D 2163 [113] рекомендуется использовать капиллярную колонку PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ длиной 50 м и внутренним диаметром 0,53 мм. Для предотвращения попадания олефинов C_5 , гексанов и более тяжелых компонентов в аналитическую колонку можно использовать предколонку. Перевод последней версии [113] положен в основу ГОСТ Р 56869 [114].

Необходимо отметить, что методики, описанные в [111]–[114], не обеспечивают определение углеводородов выше C_5 . Кроме того, при анализе СУГ в соответствии с [112] невозможно добиться полного разделения ряда хроматографических пиков (этан — этилен, *n*-бутан — бутен-1). Не все допускаемые в [113] адсорбенты пригодны для разделения непредельных углеводородов, которые могут присутствовать в пробах СУГ. Перечисленные недостатки могут снижать эффективность контроля технологических процессов получения и переработки СУГ в нефтехимической промышленности.

Относительно недавно ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» разработал ГОСТ Р 54484 [115]. Для определения химического состава СУГ (наряду с углеводородами в [115] предусмотрено получение данных по содержанию метанола, см. ниже) используют набивные и капиллярные колонки; детекторы — ДТП и ПИД. В отличие от всех рассмотренных выше НТД, ГОСТ Р 54484 [115] регламентирует получение данных по химическому составу СУГ в *молярных* (а не в массовых) *долях*. Расчет значений молярной доли углеводородных компонентов СУГ проводят методом внутренней нормализации с учетом относительных молярных коэффициентов чувствительности или методом абсолютной градуировки с последующей нормализацией полученных значений. Для определения относительных коэффициентов чувствительности и построения градуировочных графиков используют государственные стандартные образцы состава — имитаторы СУГ в баллонах постоянного давления (поршневого типа или в баллонах, оборудованных сифонным устройством).

Любопытно, что значения относительных молярных коэффициентов чувствительности определяют при постановке методики и затем *ежедневно* про-

водят проверку их стабильности. Целесообразность такого пристального внимания к стабильности значений коэффициентов чувствительности не совсем ясна, так как эти значения определяются главным образом различиями в **химическом составе** анализата и референсного компонента, которые, разумеется, остаются неизменными. При таком подходе теряется одно из существенных преимуществ метода внутренней нормализации — его экспрессность.

Более подробно особенности определения химического состава СУГ в молярных долях рассмотрены в следующей главе. Значения массовой доли компонентов в пробе СУГ устанавливают путем пересчета измеренных значений молярной доли.

ГОСТ Р 54484 [115] применим как для лабораторных, так и для поточных хроматографов.

Специальных НТД достаточно высокого ранга, посвященных определению углеводородного состава широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ), нет. Обычно для этой цели используют ГОСТ 10679 [111].

1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Сырье крупных ГКМ Волго-Уральского региона (Оренбургского и Астраханского) характеризуется высоким содержанием кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода) и сероорганических соединений. Так, в газе сепарации Оренбургского ГКМ содержится около 2 %об. сероводорода и до 0,4 г/м³ меркаптановой серы, Астраханского ГКМ — до 26 %об. сероводорода и до 1,2 г/м³ меркаптановой серы. Кроме этого, в УВС могут содержаться примеси серооксида углерода, сероуглерода, органических сульфидов и дисульфидов, тиофена и тиофанов.

При переработке сырья ССС частично переходят в товарную продукцию, ухудшая ее качество. При сжигании газа, содержащего ССС, образуются токсичные оксиды серы, которые негативно воздействуют на окружающую среду. Наличие ССС в углеводородном сырье существенно усложняет технологию его переработки, предъявляет более жесткие требования к оборудованию и материалам. Поэтому количественное определение ССС, в том числе их следовых количеств, в углеводородном сырье является весьма актуальной задачей.

Существуют два основных подхода к определению содержания серы в пробах УВС и продукции:

- 1) определение только сероводорода и суммы меркаптанов (в виде меркаптановой серы), так как они являются наиболее агрессивными и токсичными ССС;

- 2) определение суммарного содержания серы. Этот подход более распространен применительно к высококипящим фракциям конденсатов и нефтей и для анализа готовой продукции (в первую очередь моторных топлив и СУГ).

1.4.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРОБАХ

Как правило, определение ССС в ПНГ, ГС и ГД проводят по нормативным документам, предназначенным для анализа природного газа.

Для определения ССС широко используются самые разные методы химического анализа.

1.4.1.1. ХИМИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ (КРОМЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ) МЕТОДЫ

Сущность метода определения общей серы в газах по ГОСТ 26374 [116] заключается в гидрировании серосодержащих органических соединений избытком влажного водорода в кварцевой трубке с платиновым катализатором, нагретым до температуры 950°C. Образовавшийся сероводород поглощают раствором ацетата цинка и определяют фотокалориметрическим или спектрофотометрическим методом. Данным методом определяют от 0,010 до 1,0 г/м³ ССС.

Согласно ГОСТ 22387.2 [24], определение сероводорода (0,010–150 г/м³) и меркаптановой серы (0,010–1,000 г/м³) в природном газе проводят методом йодометрического титрования сульфида и меркаптида кадмия, которые образуются в результате избирательного поглощения сероводорода и меркаптанов кислым либо щелочным раствором хлорида кадмия соответственно.

Для определения 0,001–15,0 %мол. сероводорода в газах нефтепереработки используют метод, основанный на химическом взаимодействии сероводорода с ацетатом свинца, нанесенным на силикагель (ГОСТ 11382 [117]). Образующийся в результате реакции сульфид свинца дает черное окрашивание слоя силикагеля, высота которого пропорциональна содержанию сероводорода в анализируемом газе. Аналогичный метод приведен в ASTM D 4468 [118].

Сжигание в кислородно-водородной горелке по EN ISO 24260 — IP 243 [119] используют для определения общей серы в нефтепродуктах, природном газе и олефинах (1–10 000 мг/кг), а также в нефтяных дистиллятах (< 300 мг/кг). Метод крайне трудоемок, требует использования ртути и громоздкого стеклянного оборудования, поэтому в настоящее время используется редко.

В ASTM D 3246 [120] приведена методика определения 1,5–100 мг/кг общей серы в нефтяном газе сжиганием образца в смеси кислорода и инертного газа с последующим кулонометрическим титрованием образовавшегося при сгорании ССС диоксида серы. Основным недостатком данного метода является выраженное влияние галогенидов пробы на получаемые результаты (допустим не более чем 10-кратный их избыток относительно содержания серы), а также соединений азота при концентрациях выше 1% и тяжелых металлов при суммарной концентрации выше 500 мг/кг.

В ASTM D 6667 [121] регламентирован метод определения общей серы в углеводородных газах и сжиженных нефтяных газах в диапазоне 1–100 мг/кг (0,0001–0,01 %масс.). Метод основан на окислительном сжигании образца

(пробу нагревают в токе кислорода при 1075°C) с последующим детектированием диоксида серы методом ультрафиолетовой флуоресценции. Определению мешают галогены в количестве более 0,35 %масс. Перевод последней версии [121] положен в основу ГОСТ Р 56866 [122].

Приведенные выше методы имеют существенные недостатки. Например, использование ГОСТ 22387.2 [24] для анализа газа сепарации Астраханского и Оренбургского ГКМ является весьма трудоемкой процедурой в связи с необходимостью установки большого числа поглотительных склянок с растворами хлорида кадмия между ловушками и газометром. Работа с образовавшейся «конструкцией» неизбежно сопровождается утечками пробы, содержащей токсичные ССС. Кроме этого, при анализе каждой пробы образуется большое количество токсичных кадмий-содержащих отходов, которые необходимо утилизировать. Наконец, определение сероводорода и меркаптановой серы по ГОСТ 22387.2 [24] оставляет неучтенными остальные ССС, содержание которых в анализируемых газах может быть весьма значительным. ASTM D 3246 [120] и ASTM D 6667 [121] не дают никакой информации по содержанию индивидуальных ССС.

1.4.1.2. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

ASTM D 1945 [70], который регламентирует методику определения в природном газе до 30 %мол. сероводорода с помощью ДТП, рассмотрен выше. Однако основным зарубежным НТД, регламентирующим определение серосодержащих соединений в газообразном УВС и продукции, является ISO 19739 [123]. В его приложении А приведены характеристики хроматографических колонок (5 капиллярных и 3 набивных), которые рекомендуется использовать для определения примесей ССС в природном газе. Наряду с типом колонки указаны их размеры, состав и толщина слоя неподвижной фазы, а также перечислены определяемые с помощью данной колонки ССС. В приложениях С-I ISO 19739 [123] рассмотрены различные комбинации экспериментальных условий, обеспечивающие определение индивидуальных ССС в природном газе (табл. 1.12); в некоторых приложениях указан диапазон определяемых концентраций ССС. Определение проводят методом абсолютной градуировки. Например, при использовании ПФД (приложение С) для градуировки используют две градуировочные смеси; объем петли дозатора составляет 2 мл.

Таблица 1.12

Варианты определения ССС в природном газе по [123]

Приложение	Детектор	Определяемые соединения	Диапазон определяемых концентраций
1	2	3	4
С	Пламенно-фотометрический	H ₂ S, COS, MeSH, EtSH, <i>i</i> -ButSH, тетрагидротиофен — ТГТ	0,5–600 мг/м ³

1	2	3	4
D	Электрохимический	H ₂ S, MeSH, EtSH, <i>n</i> -PrSH, <i>i</i> -ButSH, TGT	0,1–100 мг S/м ³
E	Масс-селективный	H ₂ S, COS, MeSH, EtSH, <i>i</i> -ButSH, диэтилсульфид, TGT	0,1–100 мг S/м ³
F	Атомно-эмиссионный	H ₂ S, COS, MeSH, EtSH, <i>i</i> -ButSH, диэтилсульфид, TGT	—
G	Пламенно-фотометрический (с переключением колонок)	H ₂ S, COS, MeSH, EtSH, <i>i</i> -ButSH, диэтилсульфид, TGT	—
H	Хемилюминесцентный	H ₂ S, COS, MeSH, EtSH, <i>n</i> -PrSH, <i>i</i> -ButSH, TGT	0,5–600 мг/м ³
I	Пульсирующий пламенно-фотометрический	H ₂ S, COS, MeSH, EtSH, <i>n</i> -PrSH, <i>i</i> -ButSH, TGT	—

С 01.07.2010 введен в действие ГОСТ Р 53367 [124], содержащий несколько методик определения индивидуальных CCC в природном газе методом газовой хроматографии. Хотя в качестве основы для разработки [124] был использован ISO 19739 [123], российский стандарт сильно уступает своему прототипу. В [124] регламентировано определение CCC в очень узком диапазоне концентраций (1–50 мг/м³); в [123] — 0,1–100 мг/м³ или 0,5–600 мг/м³. При этом [124] регламентирует определение только сероводорода, серооксида углерода и меркаптанов C₁–C₄ (рис. 1.28), хотя в перечень определяемых согласно ISO 19739 [123] компонентов входят также органические сульфиды и тетрагидротиофен. В [124] в перечень приемлемых детекторов попал ДТП, хотя его чувствительности и селективности для определения низких содержаний CCC в природном газе явно недостаточно. В [124] в справочном приложении В приведены рекомендуемые сорбенты для насадочных колонок. В качестве носителя дважды указан Carbowax W HP, на который нанесено 20% неподвижной фазы OV-17, хотя Carbowax — это тоже НФ [125]. Наконец, в [124] одна и та же погрешность анализа указана для любых комбинаций детекторов, колонок и условий определения, что невозможно в принципе. СТО Газпром 5.12 [126] по своим показателям близок к [124].

В ASTM D 5504 [27], ASTM D 6968 [34] и ASTM D 6228 [35] регламентированы методики газохроматографического определения CCC в природном газе и газообразном топливе с использованием ХЛД [27], АЭД [34] и ПФД [35]. Хотя в стандартах [27], [34], [35] указано, что может быть использована любая колонка, которая обеспечивает хорошее разделение определяемых компонентов, в качестве типовых приведены капиллярные колонки с привитой НФ на основе 100%-диметилполисилоксана. Расчет концентраций определяемых CCC выполняют методом абсолютной градуировки.

Особенностью использования АЭД является то, что наряду с микропримесями CCC этот детектор одновременно позволяет определять следовые количества углеводородов тяжелее пропана [34].

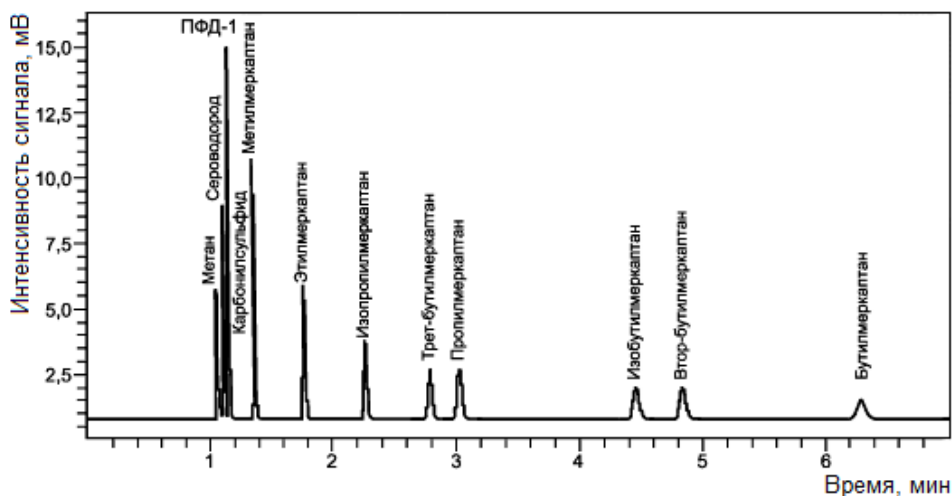


Рис. 1.28

Типовая хроматограмма ССС в природном газе [124]

Диапазон определяемых содержаний компонентов по ASTM D 5504 [27] и ASTM D 6228 [35] (в пересчете на серу) примерно равен 0,01–1000 и 0,02–20 мг/м³ соответственно при объеме подаваемой в хроматограф пробы 1 мл. По ASTM D 6968 [34] диапазон определяемых содержаний компонентов (в пересчете на серу или углерод) равен 0,04–200 мг/м³ при объеме подаваемой в хроматограф пробы 0,25 мл.

Несмотря на то что ISO 19739 [123] позволяет определять до 0,6 г/м³ ССС, этого недостаточно для определения сероводорода в ПНГ и ГС газоконденсатных месторождений Волго-Уральского региона (до 455 г/м³). Первым НТД, содержащим современную методику определения высоких концентраций ССС в углеводородных газах методом газовой хроматографии, является СТО Газпром 5.36 [127] (см. гл. 3). На наработках [127] в значительной степени основан ГОСТ Р 57851.1 [46], посвященный определению состава ГС. Применительно к определению ССС — это общая схема анализа с использованием двух детекторов (ДТП для высоких содержаний сероводорода, ПФД — для следовых количеств ССС, включая сероводород), верхние границы определяемых содержаний ССС, условия проведения определений (ср. таблицы 5 [127] и 5 [46]).

В то же время подходы к градуировке хроматографа в [46], [127] существенно различаются. В обоих случаях используют абсолютную градуировку и одну и ту же формулу, связывающую площадь аналитического сигнала и содержание ССС:

$$S = km^n. \quad (1.4)$$

Для линеаризации степенной зависимости уравнение (1.4) логарифмируют:

$$\lg S = \lg k + n \lg m. \quad (1.5)$$

В формулах (1.4), (1.5) S — значение площади сигнала ССС, выраженное в единицах счета; k — константа (предэкспоненциальный множитель); n — показатель степени. А вот возводимый в степень член уравнения (1.4) в [46], [127] имеет различное значение. В соответствии с классическими представлениями [128], [129], в [127] это m — масса определяемого ССС (нг).

В [46] в степень в уравнении (1.4) возводится значение молярной доли ССС. Эквивалентность такой замены не является очевидной. Правда, такой подход позволил разработчикам НТД сразу получать искомые значения концентрации ССС, минуя процедуру пересчета массовых долей в молярные.

В [46] приведены два подхода к определению ССС в ГС — на лабораторном и на потоковом хроматографах. В последнем случае разделение компонентов пробы рекомендуется проводить на капиллярной колонке (длина 60 м, внутренний диаметр 0,53 мм) с НФ на основе 100%-диметилполисилоксана (рис. 1.29).

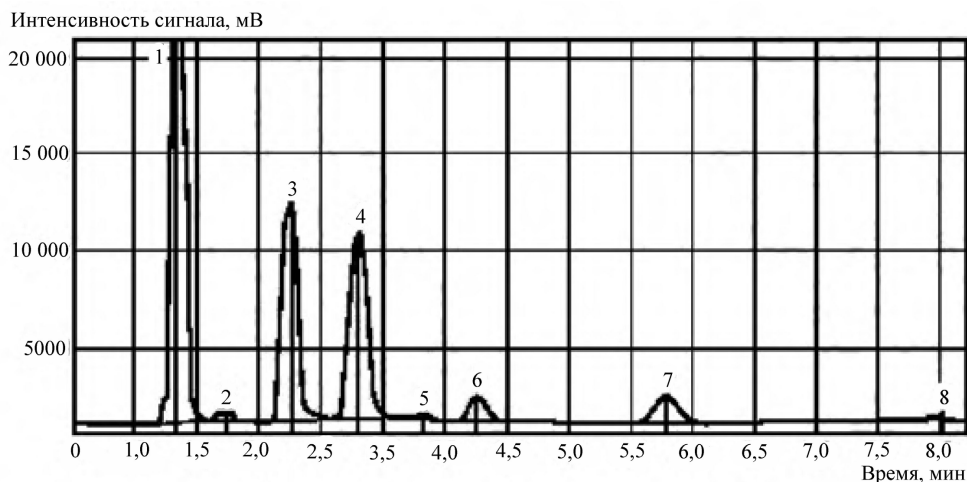


Рис. 1.29

Хроматограмма ССС, полученная на потоковом хроматографе (электрохимический детектор) [46]:

- 1 — сероводород; 2 — метилмеркаптан; 3 — этилмеркаптан;
4 — 2-метил-2-пропилмеркаптан; 5 — изопропилмеркаптан; 6 — *n*-пропилмеркаптан;
7 — 1-метил-1-пропилмеркаптан; 8 — *n*-бутилмеркаптан.

1.4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕСТАБИЛЬНОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ РАЗГАЗИРОВАНИЕМ ПРОБЫ

Газ дегазации Астраханского и Оренбургского ГKM является сложным объектом анализа вследствие высокого содержания ССС. Так, газ дегазации проб НГK Астраханского ГKM может содержать до 70 %мол. сероводорода (1060 г/м³). При определении ССС в газе дегазации [75] используют те же подходы, которые рассмотрены в разделе 1.4.1.

Содержание ССС в дегазированном конденсате определяют по НТД, разработанным для анализа нефти и стабильного конденсата. Методика газохроматографического определения сероводорода в нефти по ГОСТ 13379 [83] рассмотрена выше. Индивидуальные ССС в стабильном газовом конденсате (СГК) можно определять методом газовой хроматографии по ГОСТ Р 50802 [130], который распространяется на меркаптансодержащие стабилизированные товарные нефти и устанавливает метод определения массовой доли сероводорода, метилмеркаптана и этилмеркаптана от 2,0 до 200 млн⁻¹. Анализ проводят в изотермическом режиме с использованием насадочной колонки и ПФД (рис. 1.30). В стандарте приведены характеристики нескольких набивных колонок с жидкой неподвижной фазой на твердом носителе, которые могут быть рекомендованы для проведения данного анализа.

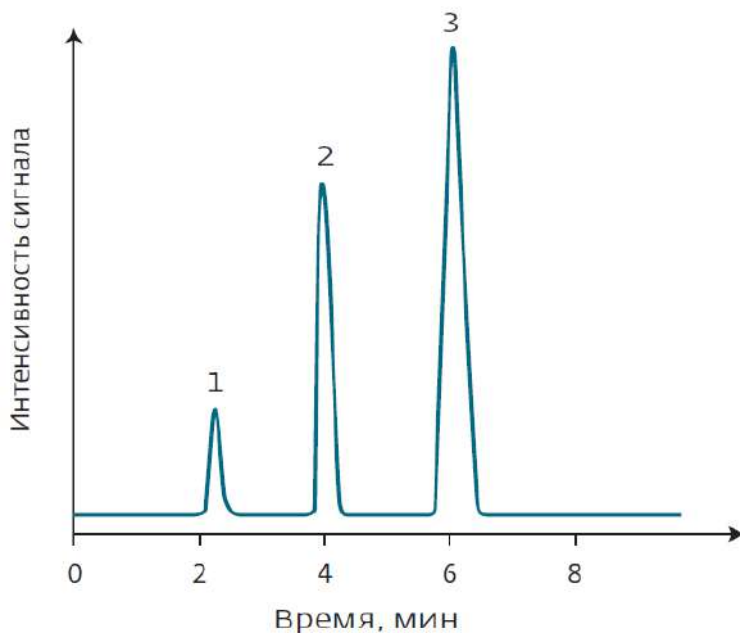


Рис. 1.30

Типовая хроматограмма ССС в нефти на колонке с 12% полифенилового эфира + 0,5% H_3PO_4 на хромосорбе Т [130]:
1 — сероводород; 2 — метилмеркаптан; 3 — этилмеркаптан.

Для градуировки хроматографа используют газовые СО. Хотя с использованием данного подхода можно определять целый ряд индивидуальных ССС, приведенная в [130] методика ограничена тремя соединениями.

Недавно на базе ГОСТ Р 50802 [130] разработаны два НТД — ГОСТ 32918 [131] и ГОСТ 33690 [132]. По сравнению с [130] в [131] расширен диапазон определяемых содержаний ССС — от 1,0 до 300 млн⁻¹; число определяемых соединений осталось неизменным. Область применения стандарта также расширена — он распространяется на сырые нефти, газовые конденсаты, легкие

углеводородные фракции и природные и нефтяные газы для автомобильного транспорта, промышленного и коммунально-бытового назначения. Наряду с набивными колонками для определения ССС согласно [131] можно использовать капиллярные колонки Optima-5 (НФ 5%-фенил-95%-метилполисилоксан) и ZB-1 (НФ 100%-диметилполисилоксан). В [131] допускается при измерении массовой доли сероводорода, метил- и этилмеркаптанов в нефти использование одного градуировочного графика, выражающего в билогарифмических координатах зависимость площади пика компонента от массы элементной серы во введенном объеме градуировочной смеси. В качестве градуировочных смесей можно использовать от трех до пяти растворов этилмеркаптана в *n*-гептане (бессернистой нефти или другом растворителе) с массовой долей серы в диапазоне от 5 до 100 млн⁻¹, приготовленных весовым методом. Несмотря на то что ГОСТ 33690-2015 [132] на 20 лет «моложе» ГОСТ Р 50802 [130], значимых различий между ними найти не удалось (включая наличие в обоих НТД лупы для подсчета площадей хроматографических пиков).

Современные подходы к определению ССС в дегазированном конденсате методом капиллярной газовой хроматографии с ПФД в качестве детектора приведены в ГОСТ Р 57851.2 [75]. Они в значительной степени основаны на [19], [97] (ср. условия определения в таблицах 8 [75] и 8.13 [19]).

В ASTM D 7807 [92] на ССС была распространена методология имитированной газохроматографической разгонки (см. п. 1.3.2.2). В принципе [92] посвящен ИГХР как углеводородов (детектор ПИД), так и ССС (детектор ХЛД). В действительности часть, касающаяся определения углеводородов, очень краткая и в основном содержит отсылки к ASTM D 2887 [85] ([92] распространяется на образцы с максимальной температурой кипения не выше 538°C). Детекторы в хроматографе могут быть сконфигурированы параллельно (при этом делят выходящий с колонки поток газа-носителя с пробой) либо последовательно (установка ХЛД после ПИД сопровождается некоторым снижением чувствительности ХЛД по сере). Для разделения компонентов пробы рекомендуется использовать мегаборные колонки длиной 10 м с 100%-диметилполисилоксаном в качестве НФ (рис. 1.31). Для разбавления проб рекомендуется только циклогексан, вероятно, в связи с высоким содержанием серы в сероуглероде. Как и при определении углеводородов с использованием ИГХР, задача идентифицировать все ССС в пробе не ставится изначально. Для определения суммарного содержания ССС в пробе используют абсолютную градуировку.

Так как ХЛД является эквимоллярным детектором, содержание ССС в отдельных фракциях пробы рассчитывают методом внутренней нормализации. Предварительно эквимоллярность ХЛД (отклонение от средней чувствительности не более 10%) проверяют с помощью стандартного образца, содержащего известные количества нескольких ССС различного состава.

ASTM D 5623 [133], посвященный определению легко- и среднелетучих ССС в бензине и керосине методом ГХ, рассмотрен в разделе 8.2. Недавно на его основе разработан ГОСТ Р 57038 [134]. Однако в настоящее время серосодержащие соединения в СГК определяют преимущественно нехроматографическими методами анализа.

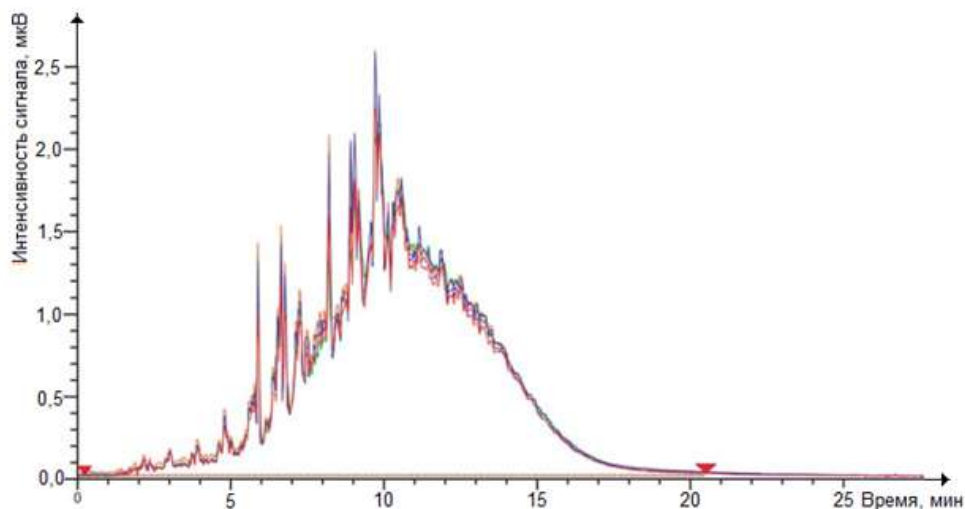


Рис. 1.31

Повторяемость определения ССС в стандартном образце газойля (по [92])

Сущность метода определения сероводорода и меркаптановой серы в СГК по ГОСТ 17323 [135] заключается в потенциометрическом титровании пробы азотнокислым аммиаком серебра до и после ее очистки от сероводорода серноокислым или хлористым кадмием. Диапазон определяемых концентраций меркаптановой серы составляет 0,0002–0,01 %масс. Методика весьма трудоемка и длительна. Кроме того, для сероводорода не приведены диапазон определяемых концентраций и другие метрологические характеристики.

Более совершенной является методика определения сероводорода и меркаптановой серы в жидкой углеводородной продукции, приведенная в ГОСТ Р 56871 [136] (идентичен UOP 163 [137]). Предел определения меркаптанов методом потенциометрического титрования составляет 0,2 ppm, сероводорода — 1,0 ppm (все в пересчете на серу). Для проведения определения навеску жидкой пробы растворяют в пропанол-2, содержащем небольшое количество гидроксида аммония. Полученную смесь титруют спиртовым раствором нитрата серебра.

Согласно техническим условиям ГОСТ Р 54389 [138], содержание общей серы в СГК определяют по ГОСТ Р 51947 [139] (рассмотрен ниже) и по ГОСТ 19121 [140]. Сущность метода [140] заключается в сжигании образца в лампе с последующим поглощением образовавшихся оксидов серы раствором углекислого натрия и титрованием соляной кислотой. Использование воздуха в качестве окислителя приводит к образованию оксидов азота, которые вносят положительную погрешность в определение. Кроме этого, образовавшийся при сгорании диоксид серы не окисляют до сульфат-иона, а титруют напрямую в виде нестабильного сульфит-иона, что может приводить к потере точности.

Эти недостатки учтены в стандартах ASTM D 1266 [141] и ГОСТ Р 51859 [142], которые устанавливают метод определения массовой доли общей серы от

0,01 до 0,4% в жидких нефтепродуктах, также полностью сгорающих в лампе с фитилем. Тем не менее метод все равно остается трудоемким и длительным.

Сжигание в кислороде с кулонометрическим детектированием по ASTM D 3120 [143] позволяет определять суммарное содержание серы в диапазоне концентраций от 3 до 100 ppm в жидких углеводородах, кипящих в диапазоне от 26 до 274°C. Жидкую пробу инжeksiруют в поток газа, содержащий 80% кислорода и 20% инертного газа (аргона или гелия). При сгорании сера окисляется до диоксида, который поступает в титровальную ячейку, заполненную электролитом (водный раствор уксусной кислоты с добавлением йодида калия и азидата натрия). В ячейке диоксид серы титруют трийодид-ионами, генерируемыми под действием электрического тока (рис. 1.32).

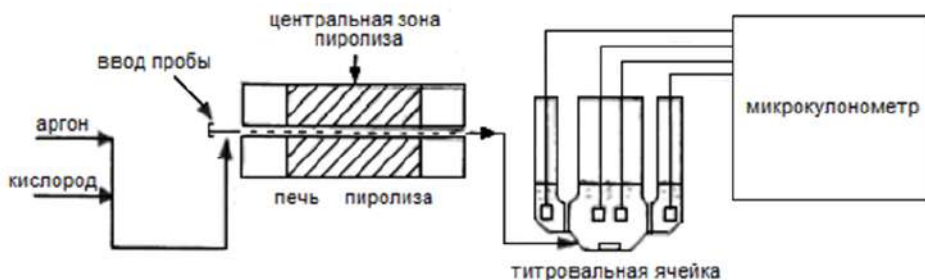


Рис. 1.32

Схематическая диаграмма кулонометрического определения суммарного содержания серы по [143]

Близкий по методологии к [143] метод приведен в ASTM D 6920 [144]. Пробу сжигают в кислороде с образованием оксидов, но вместо кулонометрической титрационной ячейки используют амперометрический детектор. Данный метод позволяет определять суммарное содержание серы в прямогонном бензине, дистиллятах и т. п. в диапазоне 1–100 мг/кг, дизельном и биодизельном топливе в диапазоне приблизительно 1–40 мг/кг. Аналогичные методы описаны в IP 373 [145] и ISO 16591 [146].

Восстановление в водороде и ратеометрическую колориметрию на свинцово-ацетатной ленте по ASTM D 4045 [147] используют для определения серы в нефтепродуктах на уровне 0,02–10 ppm. Сущность метода заключается в восстановлении CCC до сероводорода в токе водорода при температуре 1300°C:



Затем увлажненный газ, содержащий сероводород, контактирует с бумажной лентой, пропитанной ацетатом свинца. В результате образования сульфида свинца на ленте образуется коричневое пятно, интенсивность окраски которого измеряют в отраженном свете. Так как измеряется не абсолютная величина оптической плотности, а ее первая производная, т. е. скорость нарастания окраски, метод и называется ратеометрическим.

Качественный метод (докторская проба) определения тиолов (меркаптанов), сероводорода и элементарной серы в углеводородных растворителях и

нефтяных дистиллятах приведен в ISO 5275 [148] и идентичном ему ГОСТ ISO 5275 [149]. Анализируемую пробу встряхивают с плюмбитом натрия и на основании внешнего вида полученной смеси делают вывод о наличии или отсутствии тиолов, сероводорода, элементарной серы или пероксидов.

Методика, основанная на восстановительном определении серы в нефтепродуктах, приведена в ГОСТ 13380 [150]. Сущность метода заключается в восстановлении органически связанной и элементной серы на активном никеле Реня до сульфида никеля, разложении сульфида никеля соляной кислотой и определении выделившегося сероводорода титрованием раствором ацетата ртути. Методика предназначена для определения $0,2 \cdot 10^{-4}$ – $25 \cdot 10^{-3}$ %масс. серы.

Методы ASTM D 5453 [151] и EN ISO 20846 [152] основаны на окислительном сжигании образца в токе кислорода при температуре 1075°C и детектировании серы (в виде диоксида серы) методом ультрафиолетовой флуоресценции. Градуировку проводят по образцам с известным содержанием серы (в мкг/мл); для этой цели используют растворы дибутилсульфида или тиофена в изооктане. Версия [151] от 2016 г. положена в основу ГОСТ 34237 [153].

Аналогичный метод приведен в ГОСТ 34211 [154] (идентичен ASTM D 1552 [155]). Данные НТД регламентируют определение общего содержания серы в нефтепродуктах, включая смазочные масла, содержащие присадки, и в концентратах присадок, с температурой кипения выше 177°C и с содержанием серы от 0,22 до 24,2 %масс. Навеску пробы сжигают в печи в атмосфере кислорода (применяют анализатор фирмы LECO, США) при температуре до 1450°C. При этом большая часть присутствующей в пробе серы сгорает до диоксида серы, который затем определяют с помощью инфракрасного (ИК) детектора или детектора по теплопроводности (ДТП). Расчет содержания серы в пробе проводят с использованием предварительно установленного градуировочного коэффициента, который определяют с использованием стандартов, близких по составу к анализируемой пробе.

Для определения содержания серы в СГК можно использовать метод рентгенофлуоресцентной спектromетрии, получивший широкое распространение для анализа нефти и нефтепродуктов. Рентгенофлуоресцентные методы обладают рядом несомненных достоинств: высокой экспрессностью (время одного определения 2–5 мин), отсутствием пробоподготовки, широким диапазоном определяемых содержаний, хорошей воспроизводимостью. Однако при кажущейся простоте выполнения анализа этими методами вероятность получения недостоверных результатов, особенно в области низких концентраций серы, сравнительно высока. Более того, эти методы позволяют определять только суммарное содержание ССС, а не индивидуальные соединения.

ГОСТ Р 50442 [156] предназначен для определения серы в нефти и нефтепродуктах в диапазоне 0,05–5,0 %масс. с использованием анализатора АС-1. Градуировку анализатора проводят по двум стандартным образцам, в одном из которых массовая доля серы меньше предполагаемой в анализируемом образце, во втором — больше. Так как матричные и спектральные влияния в данной методике не учитываются, в настоящее время она используется редко.

Относительно недавно в виде НТД реализованы новейшие достижения в области рентгенофлуоресцентной спектromетрии (например, ASTM D 7212 [157] и IP 531 [158]), детально проанализированные в обзоре [159]. Основным достоинством новых подходов является снижение нижней границы определяемых содержаний серы. ГОСТ Р 51947 [139] создан на базе ASTM D 4294 [160], поэтому эти два НТД полностью совпадают по диапазону определяемых концентраций серы и по своим точностным характеристикам. Диапазон определяемых содержаний серы — от 0,0150 до 5,00 %масс.

В ГОСТ 34239 [161] (идентичен ASTM D 7220 [162]) для определения содержания серы в углеводородных топливах в диапазоне от 3 до 942 мг/кг используют монохроматическую энергодисперсионную РФС. Метод применим к бензину, дизельному топливу, керосину, реактивному топливу и смесевым топливам. С одной стороны, в [161] указано (п. 1.2), что для настоящего метода должна соблюдаться согласованность матрицы стандарта (используемого для градуировки спектрометра) и анализируемой пробы. Несовпадение матрицы может быть обусловлено несовпадением соотношения С/Н пробы и стандартов или присутствием гетероатомов. С другой стороны, в п. 5.3 [161] утверждается, что «настоящий метод применяют для испытания нефтепродуктов, матрицы которых значительно отличаются от матриц калибровочных образцов, используемых в настоящем методе». Очевидно, при использовании данного метода требуется постоянная проверка правильности получаемых данных с использованием стандартных образцов.

В ГОСТ ISO 14596 [163] (идентичен ISO 14596 [164]) для определения содержания серы в нефтепродуктах используют РФС с дисперсией по длине волны. Данный метод предназначен для определения содержания серы в диапазоне от 0,001 до 2,5 %масс. в жидких нефтепродуктах, присадках к нефтепродуктам, полутвердых и твердых нефтепродуктах, которые переходят в жидкое состояние при умеренном нагревании или растворяются в органических растворителях. Содержание серы в образце определяют методом абсолютной градуировки (при проведении определения используют внутренний стандарт — раствор октоата циркония). Метод характеризуется весьма высокой селективностью. Матричные влияния могут возникать при наличии в пробе высоких содержаний фосфора или хлора (обычно выше 3 %масс.) либо больших (выше 50 мг/кг) количеств молибдена.

1.4.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ И ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одним из основных показателей качества СУГ и ШФЛУ, который нормируется в отечественных НТД, является содержание сероводорода и меркаптановой серы. В ГОСТ 22985 [165] описан метод их определения в диапазоне от

0,0002 до 2 %масс. Настоящий стандарт можно использовать также для определения от 0,0002 до 0,5 %масс. серооксида углерода. Сероводород и меркаптаны поглощают из потока испарившегося СУГ водным раствором гидроксида натрия (калия) или растворами карбоната натрия и гидроксида натрия (калия). Для поглощения серооксида углерода используют спиртовой раствор моноэтаноламина. Обычно при комнатной температуре происходит полное испарение СУГ из пробоотборника. Однако при анализе СУГ, содержащих пентаны и более тяжелые углеводороды, жидкий остаток переносят из пробоотборника в предохранительную склянку и испаряют при постепенном нагревании на водяной бане до температуры 40–60°C.

Образовавшиеся сульфид и меркаптиты щелочного металла определяют методом потенциометрического титрования раствором азотнокислого аммиаката серебра. На кривой потенциометрического титрования наблюдаются два скачка потенциала: первый соответствует содержанию сульфид-иона, а второй — меркаптит-иона (рис. 1.33). Данная процедура весьма длительна и трудоемка (для проведения одного определения необходимо испарить весь СУГ из пробоотборника). Согласно [165], поглотительный 40%-ный раствор щелочи рекомендуется наливать в стеклянные склянки, хотя стекло сильно корродирует в щелочных растворах.

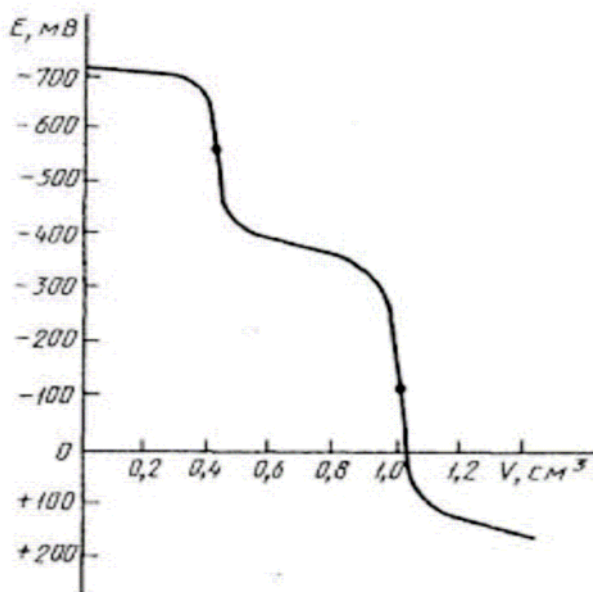


Рис. 1.33

Кривая потенциометрического титрования сульфид- и меркаптит-ионов раствором азотнокислого аммиаката серебра по [165]

Стандартным зарубежным подходом к оценке коррозионно-активных ССС в СУГ является оценка их воздействия на медную пластинку [166], [167]. Для проведения испытания отполированную медную пластинку погружают в

цилиндр, содержащий примерно 100 мл образца, и выдерживают при рабочем давлении и температуре 37,8°(100°F) в течение 1 ч. После завершения испытания визуально оценивают коррозию медной пластинки (четыре степени), сравнивая ее цвет с цветом соответствующих эталонов.

Для определения сероводорода в СУГ и ШФЛУ может быть использована методика ГОСТ 11382 [117], который предназначен для определения сероводорода в газах, получаемых в процессе переработки нефти. Применение методики в диапазоне 0,001–0,010 %об. предусмотрено для контроля товарной продукции, в диапазоне 0,01–15,00 %об. — для внутризаводского контроля. Сущность метода описана в разделе 1.4.1. На реакции образования черного сульфида свинца основаны также некоторые зарубежные методы определения сероводорода в СУГ (ISO 8819 [168], ASTM D 2420 [169]). ISO 8819 [168] положен в основу ГОСТ ISO 8819 [170].

Для СУГ, поставляемых на экспорт (по ГОСТ Р 51104 [171], ГОСТ 21443 [172]), а также в некоторых технических условиях (ТУ) на ШФЛУ нормируется содержание общей серы. Этот показатель определяют по ГОСТ 22986 [173], который устанавливает метод определения общей серы при ее массовой доле 0,001% и выше. Пробу сжигают в токе воздуха, продукты сгорания поглощают раствором пероксида водорода. Затем образовавшуюся серную кислоту осаждают раствором хлористого бария и после добавления стабилизатора эмульсии нефелометрически определяют количество серной кислоты. В аналогичной методике, приведенной в пункте 2.5 ГОСТ 21443 [172], образовавшуюся серную кислоту титруют щелочью в присутствии смешанного индикатора. Недостатками методов [172], [173] являются высокая трудоемкость, многостадийность, необходимость очистки воздуха от примесей соединений серы.

Показатель «общая сера» является основным и в международных стандартах по содержанию ССС в СУГ. Большинство методов определения этого показателя основано на сжигании образца с дальнейшим улавливанием и детектированием оксидов серы, как и по ГОСТ Р 51104 [171]. Так, сжигание пробы в кислороде с последующим детектированием диоксида серы методом окислительной кулонометрии по ASTM D 3246 [120] позволяет определять от 1,5 до 100 мг/кг серы в газообразных углеводородных продуктах. Сущность метода описана в разделе 1.4.1.

Для определения содержания серы в СУГ можно также использовать метод окислительного сжигания пробы с последующим детектированием диоксида серы методом ультрафиолетовой флуоресценции согласно ASTM D 6667 [121]. В настоящее время практически не используют метод определения общей серы сжиганием пробы в кислородно-водородной горелке, который также распространяется на СУГ (EN ISO 24260 — IP 243 [119], ASTM D 2784 [174]). В целом методы, основанные на сжигании образца, являются весьма трудоемкими, длительными, имеют ограничения по содержанию других компонентов, требуют использования громоздкого стеклянного оборудования.

В ASTM D 7041 [175] описана процедура определения 0,5–100 мг/кг общей серы в легких (жидких) углеводородах, моторных топливах и маслах с температурой конца кипения до 450°C.

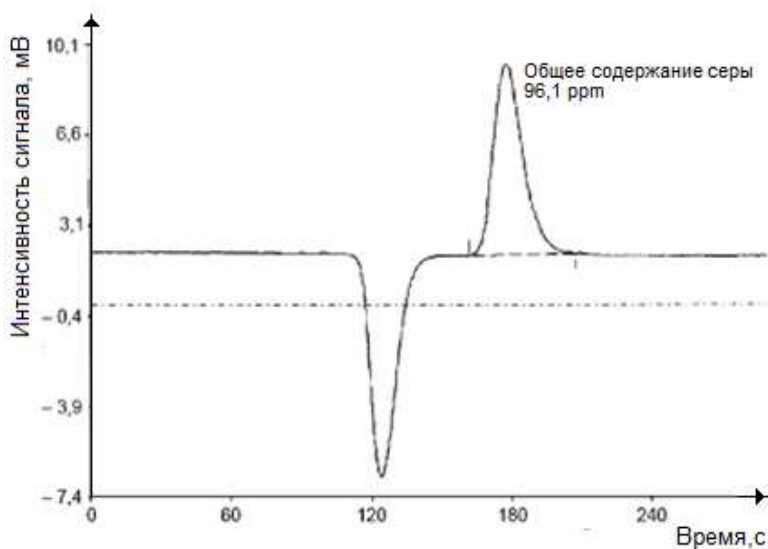


Рис. 1.34

Типовая хроматограмма при определении суммарного содержания серы [176]

В газовом хроматографе пары пробы потоком воздуха переносятся в высокотемпературную зону ($> 900^{\circ}\text{C}$), в которой содержащиеся в пробе ССС окисляются до диоксида серы. В отличие от стандартов [27], [34], [35], в которых для определения индивидуальных ССС используют капиллярную колонку с НФ на основе 100%-диметилполисилоксана, для определения суммарного содержания серы в пробе по [175] достаточно набивной колонки (материал — нержавеющая сталь; длина — 12 м, внутренний диаметр — 1/8 дюйма; НФ — 12% полифениловый эфир/1,5% H_3PO_4 на носителе Chromosorb T). После разделения смеси на хроматографической колонке диоксид серы определяют с помощью ПФД. Расчет концентраций определяемых ССС выполняют методом абсолютной градуировки. ASTM D 7041 [175] положен в основу ГОСТ 33253 [176] (рис. 1.34).

1.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА

Большинство крупных месторождений природного газа находится на территории Западной и Восточной Сибири, где его добыча и переработка осложнены не только климатическими условиями, но и образованием газовых гидратов. В этих условиях является необходимым применение ингибитора гидратообразования, в качестве которого обычно используют метанол. Необходимость определения метанола в углеводородных флюидах (от их добычи до переработки) обусловлена его значительным общим расходом и относительно высокой стоимостью. Кроме этого, наличие метанола в товарной продукции существенно ухудшает ее качество. Его присутствие в сырье для нефтехимических процессов может оказывать негативное влияние на их протекание [177], [178], на-

пример, приводить к отравлению катализаторов [179]. Используемые в исследовательских целях методы определения метанола в газовой промышленности рассмотрены в монографии [178]. Наиболее распространенным методом определения метанола в углеводородном сырье и продукции является газовая хроматография.

1.5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ГАЗООБРАЗНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРОБАХ

До недавнего времени только один НТД регламентировал методику определения метанола в природном газе и НГК [180]. Метанол экстрагируют водой при пропускании ГГП через ловушки. При анализе НГК через ловушки с водой пропускают газ дегазации. Затем воду из ловушек используют для экстракции метанола из дегазированного конденсата. После разбавления экстракта водой метанол окисляют перманганатом калия в сернокислой среде до формальдегида. Образовавшийся формальдегид определяют фотометрическим методом по его сине-фиолетовому соединению с хромотроповой кислотой. Расчет концентрации проводят по градуировочным графикам, построенным по аналогичной процедуре. Диапазон определения концентрации метанола в ГГП составляет 50–1500 мг/м³, в НГК — 0,010–1,0 %масс. Аналогичная методика [181] позволяет определять в ШФЛУ метанол в диапазоне концентраций 4–200 мг/дм³.

Методы определения метанола в ПНГ и ГС приведены в ГОСТ Р 57975.1 [45] и ГОСТ Р 57851.1 [46] соответственно.

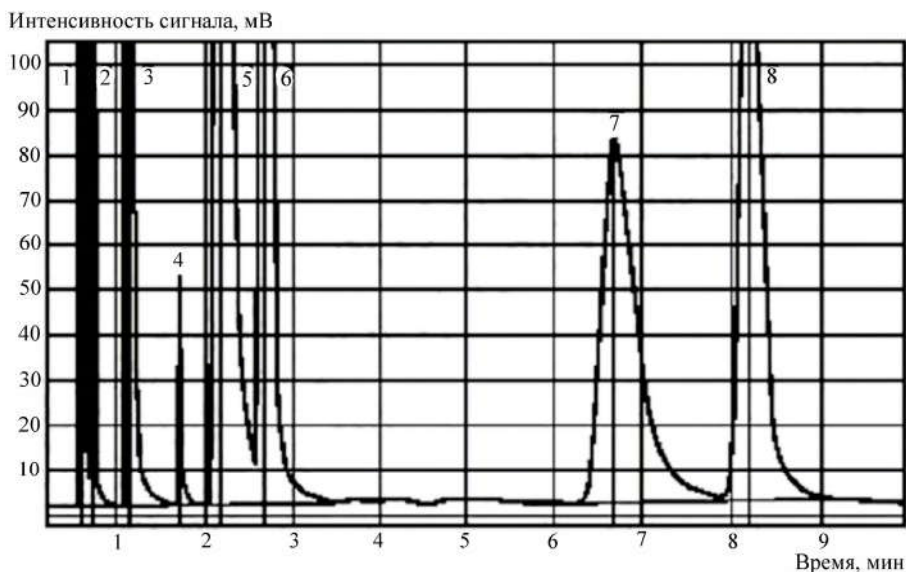


Рис. 1.35

Типовая хроматограмма газа сепарации [46]:

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — метанол; 5 — изобутан; 6 — *n*-бутан;
7 — изопентан; 8 — *n*-пентан.

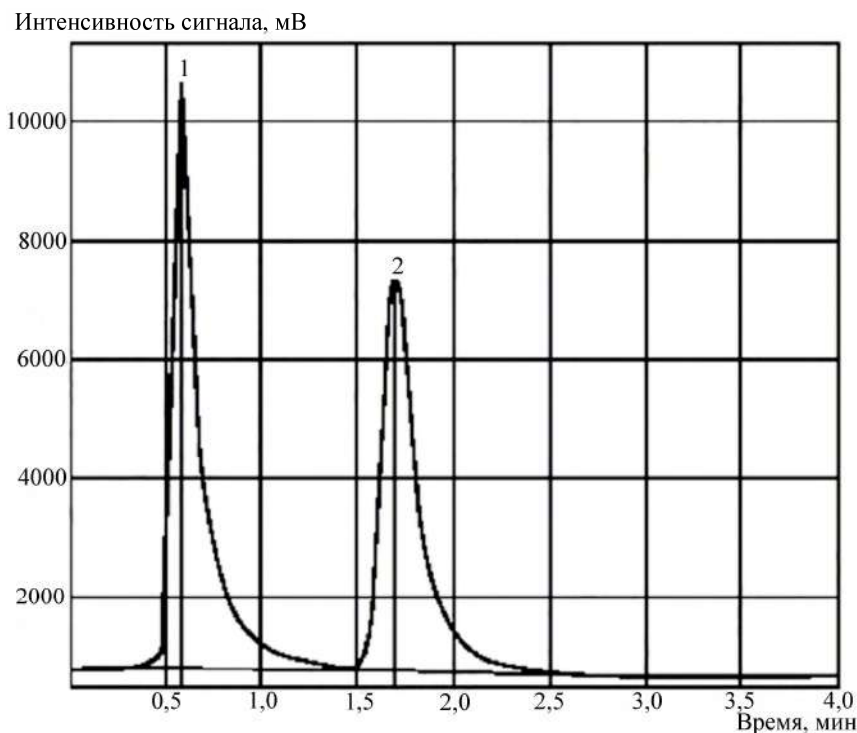


Рис. 1.36

Хроматограмма водного раствора метанола (1) с внутренним стандартом (2 — изопропиловый спирт), полученная на насадочной колонке NayeSep S (длина — 2 м, внутренний диаметр — 2 мм); детектор ПИД [46]

В обоих НТД метанол определяют напрямую в диапазоне 0,002–0,1 %мол. [45] и 0,0020–0,05 %мол. [46] путем подачи пробы газа из пробоотборника в хроматограф. Прямое определение метанола проводят методом абсолютной градуировки. Для проведения анализа применяют капиллярную колонку HP PLOT Q с полимерным сорбентом (длина — 30 м, внутренний диаметр — 0,53 мм), детектор — ПИД (рис. 1.35). В [46] также проводят определение метанола в диапазоне 0,0010–0,05 %мол. после его концентрирования путем пропускания пробы через поглотители, заполненные дистиллированной водой. В этом случае определение метанола проводят методом внутреннего стандарта, в качестве которого используют изопропиловый спирт (рис. 1.36).

1.5.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В НЕСТАБИЛЬНОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ РАЗГАЗИРОВАНИЕМ ПРОБЫ

При определении метанола в газе дегазации используют те же подходы, которые рассмотрены в разделе 1.5.1. Главное отличие методики определения метанола в ГД [75] по сравнению с [46] — существенное расширение диапазона определяемых содержаний (0,005–1,5 %мол.).

В связи с применением оксигенатов (в том числе метанола) в качестве добавок к автомобильному топливу хорошо развиты методы определения метанола в жидких нефтепродуктах. ГОСТ Р 52256 [182] является аутентичным переводом ASTM D 5845 [183] и устанавливает методику определения от 0,1 до 6 %масс. метанола в бензинах методом инфракрасной спектроскопии. Для расчета концентрации метанола используют абсолютную градуировку. Одновременно с метанолом можно проводить определение других оксигенатов. Однако это потенциальное достоинство метода вряд ли может быть востребовано применительно к анализу СГК.

Разработано довольно много методик определения оксигенатов в топливах, в основном в бензинах, методом газовой хроматографии. Существуют методики, в которых оксигенаты (6 соединений) определяют одновременно с индивидуальными углеводородами пробы (ASTM D 6730 [101], ASTM D 6729 [102]) либо только с ароматическими углеводородами (12 оксигенатов) (ASTM D 5986 [184]). Методы, позволяющие одновременно определять до 13 оксигенатов, приведены в ASTM D 4815 [185] (рис. 1.37), ASTM D 5599 [186]. Оба метода позволяют определять эфиры и спирты в диапазоне 0,1–20 %масс. (в [185] максимальная определяемая концентрация спиртов 12%). В обоих методах расчет концентраций проводят методом внутреннего стандарта, в качестве которого используют 1,2-диметоксиэтан (диметиловый эфир этиленгликоля).

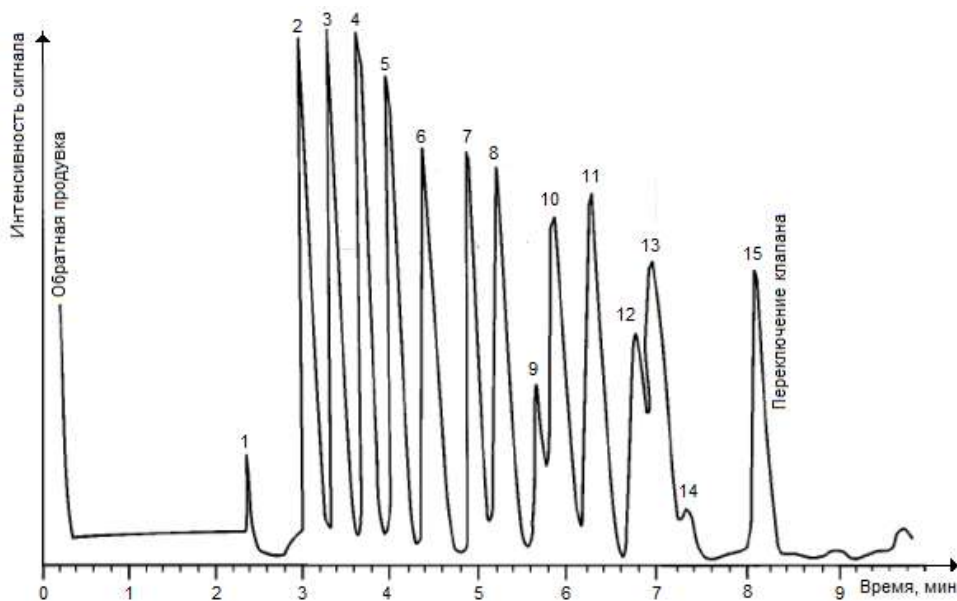


Рис. 1.37

Типовая хроматограмма оксигенатов в бензине (по [185]):

- 1 — H_2O ; 2 — CH_3OH ; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; 4 — $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 5 — 2-метилпропан-2-ол;
 6 — $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$; 7 — метил-трет-бутиловый эфир; 8 — бутан-2-ол;
 9 — диизопропиловый эфир; 10 — $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 11 — метилбутан-2-ол;
 12 — диметиловый эфир; 13 — $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$; 14 — бензол; 15 — трет-амил-метиловый эфир.

Применительно к анализу бензинов сложность и трудоемкость методов [183]–[186] компенсируется огромным объемом получаемой информации. Однако для СГК остальные одновременно получаемые данные не являются необходимыми. Поэтому, насколько нам известно, данные методы для определения метанола в пробах СГК не используются.

ASTM D 7059 [187] описывает определение 0,0015–0,09 %масс. метанола в сырой нефти (содержание воды в нефти не должно превышать 0,1%) методом многомерной газовой хроматографии. Для ввода пробы в газовый хроматограф рекомендуется использовать «холодный ввод пробы в колонку» (*cool on-column injection*) или программируемый нагрев испарительной камеры (*programmable temperature vaporization*). Проба с добавленным внутренним стандартом (1-пропанолом) сначала попадает на неполярную предколонку WCOT, которая позволяет выделить участок, содержащий метанол, 1-пропанол и несколько углеводородов с близкими температурами кипения. Параметры предколонки: длина — 10–60 м; внутренний диаметр — 0,53 мм; толщина слоя НФ (100%-диметилполисилоксан) — 5,0 мкм. Затем выделенные на предколонке соединения подаются на CP-Lowox (WCOT) колонку, содержащую полярную НФ, селективную к оксигенатам. Параметры основной колонки: длина — 10 м; внутренний диаметр — 0,53 мм; толщина слоя НФ — 10 мкм. Тяжелые углеводороды нефти удаляются из предколонки путем ее обратной продувки. В [187] подробно описаны пять конфигураций газового хроматографа и условий проведения анализа, позволяющих проводить определение метанола (рис. 1.38). Указанные конфигурации отличаются числом детекторов (1 или 2 ПИД), температурными режимами нагрева колонок и некоторыми другими параметрами.

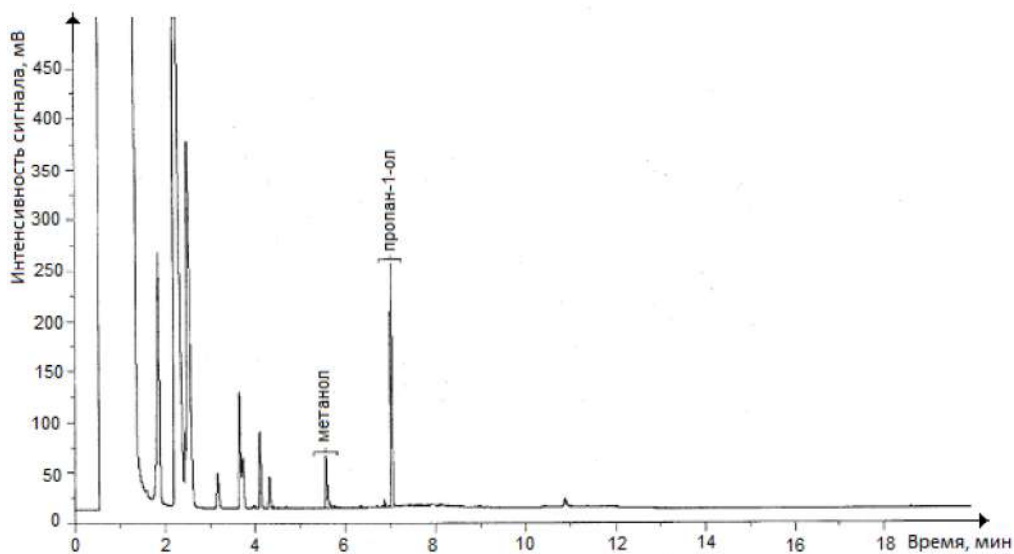


Рис. 1.38

Типовая хроматограмма определения метанола в нефти (по [187])

В п. 1.1.2 ГОСТ Р 52714 [98] (метод Б) указано, что он позволяет, наряду с углеводородным составом бензинов, определять содержащиеся в них оксигенаты (без указания конкретных соединений) в диапазоне концентраций 1–45 %масс. Однако стандарт [98] не содержит никаких деталей, касающихся проведения градуировки и расчета концентраций оксигенатов, поэтому он вряд ли пригоден для их определения на практике.

В ГОСТ Р 57851.2 [75] разработана методика прямого определения метанола в ДК в диапазоне 0,005–1,5 %мол. одновременно с определением легких углеводородов. Анализ проводят, применяя обратную продувку предколоники потоком газа-носителя без измерения суммарного пика более тяжелых углеводородов. Для разделения компонентов ДК используют насадочную колонку с сорбентом Рогарак Q длиной 2 м (длина предколоники с тем же сорбентом 0,3 м); детектор ПИД. Расчет содержания метанола проводят методом абсолютной градуировки. Для построения градуировочных графиков используют стандартные образцы на основе углеводородов, содержащие метанол в указанном диапазоне концентраций.

Зарубежных НТД, посвященных определению метанола в пробах НГК, найти не удалось. Такая ситуация может быть вызвана практикуемой за рубежом более глубокой переработкой НГК непосредственно после его добычи. Не удалось также найти методов определения метанола в НГК без предварительного разгазирования пробы.

1.5.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗАХ И ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В настоящее время содержание метанола (не более 0,005 %масс.) регламентируется лишь в НТД на сжиженные углеводородные газы, поставляемые на экспорт. Так, в ГОСТ 21443 [172] и ГОСТ Р 51104 [171] приведена методика прямого газохроматографического определения метанола в диапазоне концентраций 0,0010–0,0100 %масс. Метанол и углеводороды разделяют на насадочной колонке длиной 3 м, заполненной 10% 1,2,3-трис(бета-циан-этокси)пропана на полихrome-1, фракция 0,25–0,50 меш, при температуре колонки 60–70°C; детектор — ПИД. Результаты анализа рассчитывают методом абсолютной градуировки с использованием стандартных растворов метанола в воде. Как видно из рисунка 1.39, при использовании этой методики не достигается полного отделения пика метанола от суммарного пика углеводородов, что приводит к существенному ухудшению точности анализа. При использовании методик [171], [172] можно определять только метанол, растворенный в СУГ. Метанол не оказывает негативного влияния на качество топлива, но снижает качество выпускаемой продукции по показателю «нелетучий остаток», содержание которого не должно превышать 0,7–1,8 %масс. для различных марок СУГ [171], [172], [188].

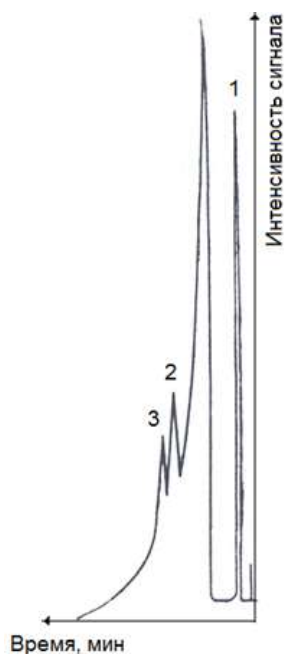


Рис. 1.39

Типовая хроматограмма *n*-бутана, содержащего метанол [172]:

1 — сумма углеводородов; 2 — метанол; 3 — бензол.

В стандарте UOP 569 [189] представлена методика определения $1 \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-2}$ %масс. метанола в сжиженных нефтяных газах, бензинах, топливах для реактивных двигателей и керосинах методом газовой хроматографии. Сущность метода заключается в экстрагировании метанола водой из углеводородного продукта с последующим анализом водной фазы на газовом хроматографе, оснащённом ДТП. Анализ проводят с использованием насадочной колонки длиной 6,1 м, заполненной сорбентом Carbowax 1540, на носителе Chromosorb T, фракция 30–60 меш. При анализе бензинов и керосинов экстракцию метанола проводят в делительной воронке. При анализе СУГ воду вводят в пробоотборник с помощью газообразного инертного газа (например, гелия) при давлении, избыточном по отношению к давлению, создаваемому пробой. Содержание метанола рассчитывают методом абсолютной градуировки с использованием стандартных растворов метанола в воде. В результате предварительного концентрирования метанола на полученной хроматограмме достигается полное отделение пика метанола от пиков углеводородов, а также значительно повышается чувствительность определения метанола по сравнению с методом его прямого газохроматографического определения из потока газа [171], [172].

Относительно новый ГОСТ Р 54484 [115] в дополнение к углеводородному составу позволяет определять в СУГ содержание метанола (правда, в довольно узком диапазоне концентраций — 0,001–0,01 %мол.). Для определения можно использовать капиллярную колонку HP PLOT Q длиной 30 м, диаметром

0,53 мм; детектор — ПИД (рис. 1.40). Расчет содержания метанола проводят методом абсолютной градуировки.

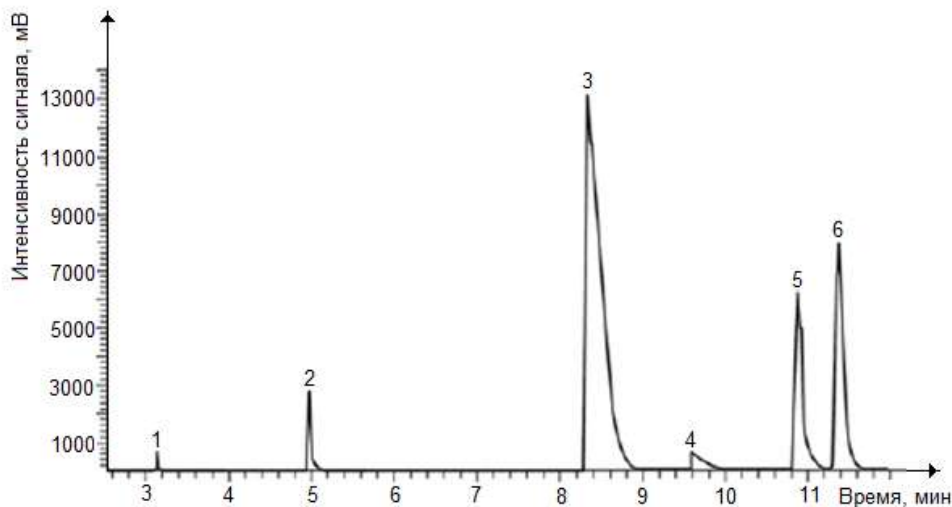


Рис. 1.40

Хроматограмма смеси сжиженных углеводородов, полученная с использованием колонки HP PLOT Q:

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — метанол; 5 — изобутан; 6 — *n*-бутан.

Для построения градуировочных графиков используют государственные стандартные образцы состава — имитаторы СУГ в баллонах постоянного давления (поршневого типа или в баллонах, оборудованных сифонным устройством).

1.6. РАСЧЕТ СОСТАВА ПЛАСТОВОГО ГАЗА

Пластовый газ (пластовый флюид, газоконденсатная смесь) представляет собой многокомпонентную систему, состоящую из углеводородов различного строения и неуглеводородных компонентов (в том числе инертных газов, диоксида углерода, сероводорода, меркаптанов, воды). Кроме этого, пластовый газ может содержать метанол, который не является его природным компонентом, однако широко применяется при разработке ГKM в качестве ингибитора гидратообразования. Сочетание сложного состава и условий нахождения в пласте (давление до 50 МПа при температуре до 175°C) делает практически невозможным прямое определение химического состава пластового газа. Между тем сведения о составе добываемого УВС необходимы для оценки его запасов, а также для технологических расчетов, выполняемых при решении широкого круга научных, проектных и производственных задач.

Для решения этих и ряда других задач проводится изучение месторождений на газоконденсатность. Это комплекс многоплановых исследований, де-

тально рассмотренный как в научной [78], [190], так и в нормативной литературе [13], [17], [18]. Работы частично проводятся непосредственно на скважине (промысловые газоконденсатные исследования — ГКИ), частично — в лаборатории (химический анализ, PVT-исследования). Одной из составляющих промысловых ГКИ является отбор проб ГС и НГК на выходе из сепарационной установки и замер конденсатогазового фактора (КГФ). На основе данных химического анализа отобранных проб в лаборатории и значений КГФ проводят расчет состава пластового газа рекомбинацией газовых и жидкостных потоков.

1.6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГАЗА СЕПАРАЦИИ И НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

В настоящее время в РФ наиболее «авторитетными» НТД, регламентирующими порядок проведения ГКИ, являются инструкции по исследованию газовых и газоконденсатных пластов и скважин на газоконденсатность, разработанные в 1973–1980 гг. [13], [76], [77]. В соответствии с ними, отобранные пробы ГС и НГК исследуют по схеме, приведенной на рисунке 1.11. Результаты расчета состава пластового газа представляют в виде содержания неорганических газов (N_2 , CO_2) и углеводородов C_1 – C_4 . Содержание более высококипящих фракций в пластовом газе представляют в виде псевдокомпонента C_{5+B} (табл. 1.13).

Таблица 1.13

Различные подходы к представлению состава пластового газа

Компоненты	[13], [76], [77]	[190]	[78]	[191]	[17]	[192]
Неорганические	N_2 , CO_2	N_2 , CO_2	N_2 , CO_2	N_2 , CO_2	N_2 , CO_2	N_2 , CO_2 , He
Углеводороды	C_1 – C_4 ; группа C_{5+B}	C_1 – C_5 ; группы C_6 – C_{8+B}	C_1 – C_5 ; группы C_6 – C_{12+B}	C_1 – C_5 ; группы C_6 – C_{10+B}	C_1 – C_5 ; группы C_6 – C_{10+B}	C_1 – C_5 ; группы C_6 – C_{10+B}
Серосодержащие	—	H_2S ; S_{RSH}	H_2S ; S_{RSH}	H_2S	—	H_2S

В 1995 г. А. И. Гриценко с соавторами [190] предложили представлять результаты анализа дегазированного (дебутанизированного) конденсата в виде индивидуальных углеводородов C_1 – C_5 и групп углеводородов C_6 – C_{8+B} . Они также предложили учитывать в составе пластового газа CCC (в виде сероводорода и меркаптановой серы). В Р Газпром 2-3.303-2009 [191] требования к детализации углеводородного состава несколько выше, но учет меркаптановой серы отсутствует.

В 2011 г. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных скважин была существенно переработана [17], [18]. В частности, более детально прописана методика расчета состава пластового газа на основе экспериментальных данных. Но описания методик определения химического

состава ГС и НГК не претерпели существенных изменений по сравнению с более ранними инструкциями. Например, для определения состава газа сепарации рекомендуют использовать ГОСТ 23781 [62], который к тому времени уже был отменен. Углеводородный состав ДК рекомендуется определять по монографии [10], что вряд ли приемлемо для нормативного документа. Приведенная в [17] таблица 9.3 с типовым расчетом состава пластового газа не содержит никаких данных о содержании в нем ССС.

Следует отметить, что [13], [17], [18], [76], [77], [190], [191] не содержат методик определения химического состава ГС и НГК. Поэтому расчет химического состава пластового газа проводят на основании экспериментальных данных, полученных при использовании рассмотренных выше НТД по анализу природного газа, нефти и нефтепродуктов. Так как формат (в частности, размерности) получаемых таким образом данных не вполне определен, процедуры расчета состава пластового газа также приводятся в довольно общем виде. Недостатки методик определения химического состава ГС и НГК, прописанных в недавно принятом комплексе ГОСТ Р [46], [75], [109], рассмотрены выше.

1.6.2. РАСЧЕТ СОСТАВА ПЛАСТОВОГО ГАЗА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ОЦЕНКЕ ЗАПАСОВ

Схема расчетов, проводимых при оценке запасов ГKM, была разработана в конце XX в. [13], [76], [77] и с тех пор принципиальных изменений не претерпела. Поэтому в нее оказались встроены возможности и ограничения существовавших на тот период времени методов анализа. По-видимому, применение набивных хроматографических колонок в 1970-е гг. не позволяло достаточно точно определять примеси газообразных углеводородов в составе дегазированного конденсата. Для упрощения состава анализируемых объектов применили двухступенчатую схему дегазации НГК — разгазирование (при нагреве до 35–38°C) и дебутанизация (приблизительно до 70°C), что привело к существенному усложнению процедуры анализа. У данного подхода имеются и другие недостатки. В [78, с. 81] указано, что использование дебутанизации применительно к анализу легких конденсатов не оправдано из-за очень малого количества получаемого газа дебутанизации. Проведение дебутанизации применительно к высокосернистым конденсатам Астраханского и Оренбургского ГKM может являться дополнительным источником загрязнения воздуха рабочей зоны токсичными ССС.

Развитие газовой хроматографии позволило отказаться сначала от дебутанизации НГК, а затем и от его дегазации. Более того, точность получаемых при этом результатов по составу НГК даже улучшилась (см. гл. 5). Тем не менее в недавнем ГОСТ Р 56539 [192], регламентирующем методы подсчета запасов газа и газового конденсата, для расчета состава пластового газа требуются данные по составам газа дебутанизации и дебутанизированного конденсата. В схему расчетов при оценке запасов пластового газа интегрировано также значение средней молярной массы дебутанизированного конденсата [13], [192].

Поэтому применительно к решению данной задачи процедура дебутанизации ДК остается необходимой.

В принятой в настоящее время схеме расчетов, используемой при оценке запасов сырья, применяют также некоторые его специфические характеристики, такие как молярная доля сухого газа в пластовом газе и др. Схема расчета состава пластового газа, регламентированная в недавно принятом комплексе ГОСТ Р [46], [75], [109], [193], не позволяет рассчитывать эти показатели. Поэтому в области применения данных ГОСТ Р оценка запасов УВС отсутствует.

Таким образом, к настоящему времени в РФ на государственном уровне не существует ни одного НТД, регламентирующего методы расчета полного химического состава пластового газа, которые могли бы быть использованы для оценки запасов этого ценного сырья.

1.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Необходимость контроля за содержанием ртути в ГПП стала очевидной после остановки на 14 мес. первой очереди крупного завода по сжижению природного газа в г. Скикда в Алжире в декабре 1973 г. [194]. Оказалось, что четыре из девяти алюминиевых теплообменников вышли из строя вследствие коррозии, вызванной ртутью. К настоящему времени установлено, что содержание ртути в сыром ГПП варьируется от долей нанограммов в кубометре до 180 мкг/м^3 (месторождение Гронинген, Норвегия) [195]. Максимальное значение содержания ртути в природном газе, равное $1,9 \cdot 10^{-3}\%$, наблюдалось на месторождении Цимрик (Калифорния, США) [196]. При этом содержание ртути в ГПП, подаваемом на сжижение, не должно превышать 10 нг/м^3 . Поэтому очистке подаваемого на сжижение природного газа от примесей ртути уделяется большое внимание [197]. Важно отметить, что ртуть относится к веществам I класса токсичности. Вследствие этого сжигание ГПП с высоким содержанием ртути приводит к необратимому загрязнению окружающей среды. Сочетание высокой токсичности ртути с ее склонностью накапливаться в организмах живых существ привело к жесткому нормированию содержания ртути в товарном ГПП ($28\text{--}30 \text{ мкг/м}^3$ в европейских странах).

До недавнего времени существовал единственный отечественный стандарт (ГОСТ 28726 [198]), позволяющий определять общее содержание ртути в диапазоне $2\text{--}10\,000 \text{ мкг/м}^3$. Сначала содержащуюся в ГПП ртуть абсорбируют раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой. Затем полученные ионы ртути восстанавливают раствором хлорида олова (II) до элементарной ртути, которую отдувают из раствора потоком воздуха (азота) в оптическую кювету атомно-абсорбционного спектрометра. Концентрацию паров ртути измеряют методом атомно-абсорбционной спектроскопии — ААС (холодного пара).

Существует ряд зарубежных стандартов, регламентирующих методики определения ртути в природном газе: ISO 6978-1 [29], ISO 6978-2 [30], ASTM D 5954 [31], ASTM D 6350 [32].

a

$$\text{Hg} + \text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2; \quad (1.7)$$

$$\text{Hg}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{I}_2 \rightarrow \text{HgI}_2 + 2\text{CH}_3\text{I}. \quad (1.8)$$

Данная методика пробоподготовки подходит для проб ГПП, содержащих менее 20 мг сероводорода (абсолютное содержание) и менее 10 г/м³ жидких углеводородов. Хемосорбцию ртути при высоком давлении выполняют на установках, изображенных на рисунке 1.41. Образовавшийся йодид ртути растворяют в смеси растворов йодид аммония/йод (NH₄I/I₂) с образованием водорастворимого комплексного йодида ртути. Полученный комплекс ртути восстанавливают раствором хлорида олова (II) до атомарной ртути, которую потоком инертного газа подают в атомно-абсорбционный или в атомно-флуоресцентный спектрометр. Градуировку спектрометров проводят по вышеописанной процедуре с использованием стандартного водного раствора ртути.

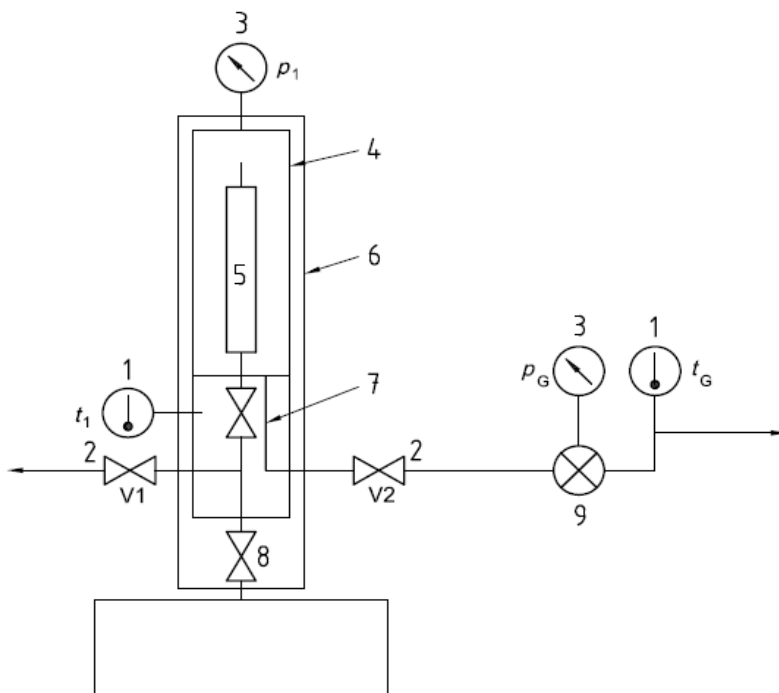


Рис. 1.41 (начало)

Установки для концентрирования ртути из ГПП при высоком давлении

(a — при давлении до 10 МПа; b — при давлении до 40 МПа):

a: 1 — термометры (t_1, t_G); 2 — предохранительные вентили ($V1, V2$); 3 — манометры (p_1, p_G); 4 — пробоотборная ячейка высокого давления;

5 — пробоотборная трубка; 6 — изоляция; 7 — вентиль ячейки;

8 — пробоотборный вентиль; 9 — газовый счетчик.

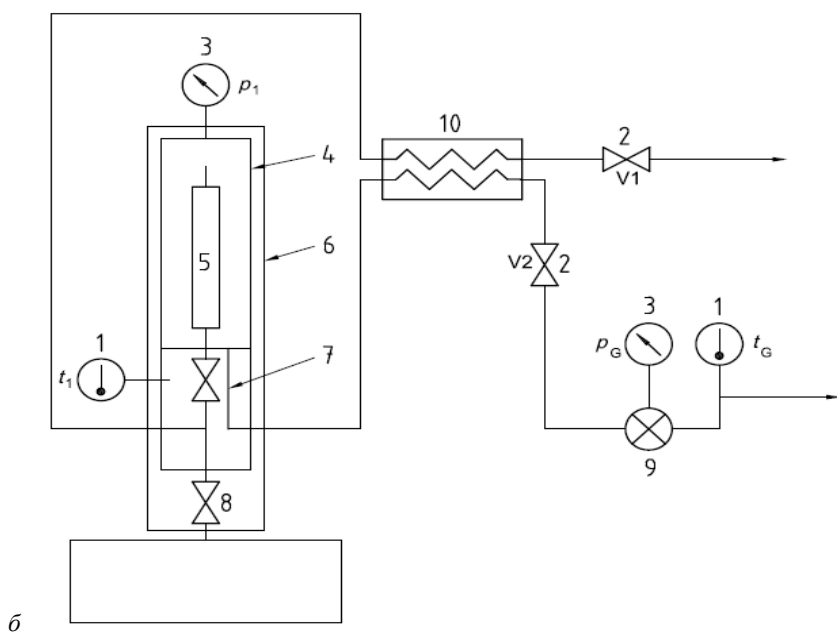


Рис. 1.41 (окончание)

б: 1 — термометры (t_1 , t_G); 2 — предохранительные вентили (V_1 , V_2);
3 — манометры (p_1 , p_G); 4 — пробоотборная ячейка высокого давления;
5 — пробоотборная трубка; 6 — изоляция; 7 — вентиль ячейки;
8 — пробоотборный вентиль; 9 — газовый счетчик; 10 — теплообменник.

Методика [29] позволяет определять от 0,1 до 5000 мкг/м³ ртути в ГПП, находящемся под давлением до 40 МПа. При этом происходит определение суммарного содержания ртути, находящейся как в элементной форме, так и в виде ртутьорганических соединений (диметилртуть, диэтилртуть). Недавно на основе [29] разработан ГОСТ 28726.1 [199] (взамен ГОСТ 28726 [198]).

Стандарт ISO 6978-2 [30] устанавливает методику определения суммарного содержания ртути в товарном, а также в сыром ГПП в условиях отсутствия конденсации сопутствующих компонентов пробы. Методика основана на предварительном накоплении ртути в виде амальгамы. Сорбцию ртути из природного газа можно проводить при давлении от атмосферного (рис. 1.42) до 8 МПа.

Анализируемый ГПП пропускают через две последовательно расположенные кварцевые пробоотборные трубки, содержащие тонкую проволоку из сплава золото/платина, с компонентами которого ртуть образует амальгамы. Эту процедуру выполняют при температуре, как минимум на 10°C превышающей точку росы анализируемого газа. С этой целью пробоотборные трубки помещают в нагреваемый алюминиевый бокс, а соединительные трубки и вентили, установленные после редуктора, нагревают для предотвращения конденсации компонентов ГПП при снижении его давления по сравнению с давлением в трубопроводе. Далее ртуть из двух трубок, получаемых на каждой пробоотборной точке, переносят в одну трубку. Для этого пробоотборные трубки поочередно соединяют с аналитической трубкой (рис. 1.43) и нагревают до 700°C.

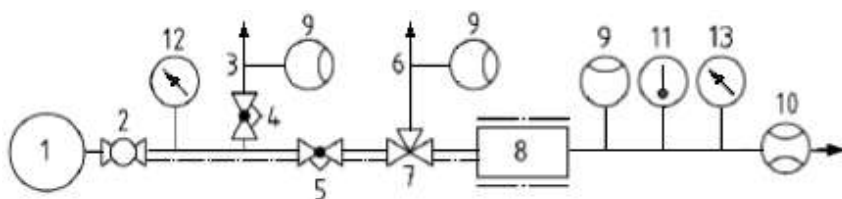


Рис. 1.42

Схема установки для концентрирования ртути из ГПП при атмосферном давлении по [30]:

- 1 — трубопровод; 2 — пробоотборный вентиль; 3 — первая байпасная линия;
 4 — вентиль первой байпасной линии; 5 — вентиль тонкой регулировки;
 6 — вторая байпасная линия; 7 — трехходовой кран; 8 — алюминиевая обогреваемая камера;
 9 — указатель расхода (ротаметр); 10 — газовый счетчик; 11 — термометр;
 12 — манометр (0–10 МПа); 13 — манометр (0–16 кПа).

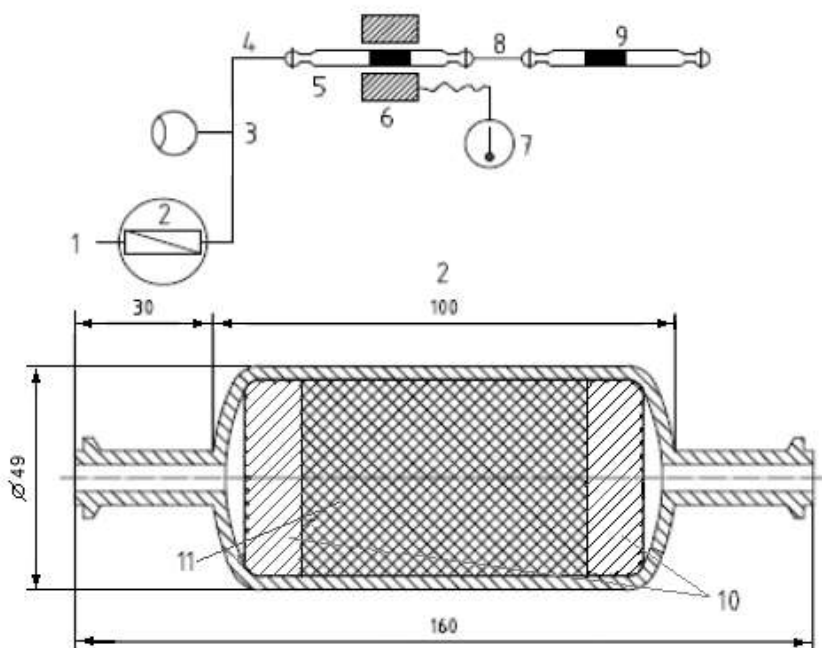


Рис. 1.43

Установка для десорбции ртути по [30]:

- 1 — воздушный насос; 2 — ртутепоглотительный фильтр; 3 — ротаметр;
 4 — трубки из поливинилацетата; 5 — пробоотборная трубка; 6 — печь для трубок;
 7 — термометр; 8 — соединительная стеклянная трубка;
 9 — аналитическая трубка; 10 — стекловолокно;
 11 — адсорбент (например, активированный уголь, обработанный серой).

Высвобожденные в результате разрушения амальгамы пары ртути переносятся потоком воздуха в аналитическую трубку, заполненную проволокой из сплава золото/платина. Затем аналитическую трубку с накопленной ртутью нагревают до 800°C. Ртуть при нагревании десорбируется и потоком воздуха пе-

реносится в атомно-абсорбционный или атомно-флуоресцентный спектрометр. Для градуировки спектрометра используют воздух, насыщенный парами ртути, который вводят в пробоотборную трубку с помощью установки, изображенной на рисунке 1.44. Необходимый объем паров ртути при помощи шприца вводят сквозь силиконовую прокладку инъекционного порта в линию, ведущую к сорбенту. Значения концентрации ртути в насыщенном парами ртути воздухе при различных температурах табулированы.

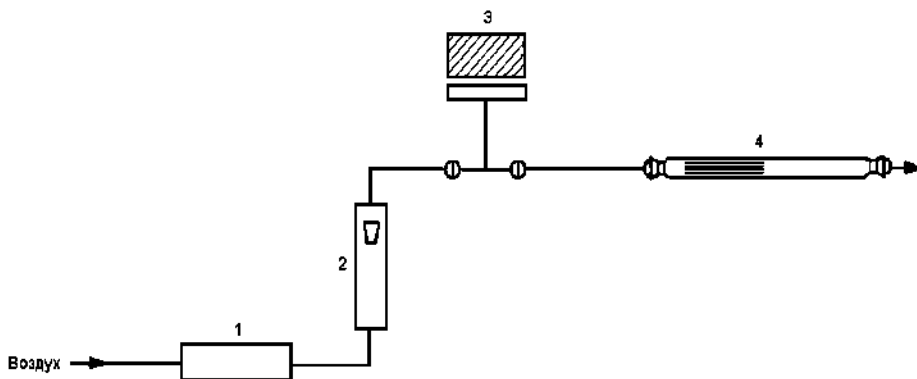


Рис. 1.44

Схема установки для проведения градуировки спектрометра:

- 1 — ртутепоглотительный фильтр; 2 — ротаметр; 3 — инъекционный порт;
4 — пробоотборная трубка с проволокой из сплава золото/платина.

При атмосферном давлении диапазон определяемых концентраций ртути в природном газе составляет $0,01\text{--}100\text{ мкг/м}^3$. То есть минимально определяемая концентрация ртути (10 нг/м^3) согласно [30] на порядок ниже значения, приведенного в [29]. При высоком давлении (до 8 МПа) методика [30] позволяет определять $0,001\text{--}1\text{ мкг/м}^3$ ртути в ГГП.

Стандарт ASTM D 5954 [31] во многом аналогичен [30]. Для градуировки спектрометра с помощью паров ртути используют установку, аналогичную представленной на рисунке 1.44.

При градуировке спектрометра с использованием водных растворов ртути аликвоту раствора помещают в кварцевую трубку с сорбентом на время, достаточное для полной сорбции ртути из раствора. Затем раствор сливают, промывают внутреннюю поверхность трубки водой и выполняют стандартную процедуру определения ртути. Минимальная концентрация ртути, определяемая согласно [31], составляет 1 нг/м^3 . Оптимальный диапазон масс ртути, накапливаемой на сорбенте, составляет $2\text{--}300\text{ нг}$.

В ASTM D 6350 [32] определение суммарного содержания органических и неорганических соединений ртути в природном газе проводят методом АФС по методике, во многом аналогичной [30], [31]. При этом минимальная определяемая концентрация ртути в ГГП составляет 1 нг/м^3 . Относительное стандартное отклонение для результатов параллельных определений ртути, полученных по данной методике одним оператором, не превышает 5%.

Оригинальный подход реализован в анализаторе ртути РА-915+ (рис. 1.45) фирмы «Люмекс» (Россия).



Рис. 1.45
Анализатор РА-915+ с ртутным фильтром

Для повышения чувствительности определения ртути в анализаторе использована многоходовая оптическая ячейка с кратностью, равной 24 [200]. Другими словами, при геометрической длине оптической ячейки, приблизительно равной 40 см, ее эффективная длина составляет 9,6 м. Это обеспечивает нижнюю границу определяемых концентраций ртути в анализируемом газе (данный анализатор широко используют для определения ртути в воздухе) на уровне 10 нг/м^3 . Наряду с многоходовой оптической ячейкой РА-915+ имеет одноходовую оптическую ячейку, которую используют для определения содержаний ртути в анализируемом газе в диапазоне $10\text{--}200 \text{ мкг/м}^3$. Неселективное поглощение света в анализаторе учитывают с помощью эффекта Зеемана [200]. Еще одним достоинством РА-915+ является наличие встроенной герметичной ампулы с парами ртути, которую используют для проверки правильности проведенной фирмой-изготовителем градуировки прибора. Данный подход положен в основу EN 15852 [201], посвященного определению ртути в воздухе.

Простота конструкции, небольшие размеры и наличие встроенного аккумулятора позволяют использовать анализатор РА-915+ для определения ртути в природном газе в полевых условиях [202], [203]. При этом было установлено, что молекулярная линия поглощения бензола накладывается на резонансную линию ртути с длиной волны 253,7 нм. Наличие в природном газе 0,02% бензола приводит к неселективному поглощению света, по величине соответствующему концентрации ртути 1 мкг/м^3 . Для учета этих помех необходимо проводить как минимум два анализа одной пробы. Сначала поток анализируемого газа до поступления в анализатор пропускают через ртутный фильтр, который поглощает содержащуюся в пробе ртуть, но не влияет на концентрацию бензола.

Полученный при этом сигнал обусловлен наличием в анализируемой пробе примеси бензола. Затем фильтр снимают (либо направляют поток анализируемого газа по другой линии) и на анализаторе регистрируют суммарный сигнал, вызванный содержащимися в пробе ртутью и бензолом. С помощью встроенного в анализатор программного обеспечения концентрацию ртути в пробе рассчитывают исходя из разности двух измеренных сигналов.

С использованием этого подхода оценено содержание ртути в природном газе ряда месторождений, в том числе Астраханского ($0,6\text{--}2,0\text{ мкг/м}^3$) и Оренбургского ($0,1\text{--}1,7\text{ мкг/м}^3$) ГКМ [202]. Однако из приведенных данных неясно, на каком этапе технологической цепочки находился проанализированный газ («сырой» или товарный природный газ). Систематических исследований, как изменяется концентрация ртути по мере прохождения природным газом различных стадий его подготовки к транспорту, по-видимому, не проводилось.

РЕЗЮМЕ К ГЛАВЕ 1

Анализ российских и зарубежных источников показал, что существуют весьма эффективные методики определения углеводов (либо групп углеводов) в УВС и продукции методом газовой хроматографии. Имеющиеся проблемы в основном обусловлены специфическими требованиями, предъявляемыми к НТД.

Например, концентрации определяемых в пробах компонентов должны укладываться в диапазоны, прописанные в соответствующем НТД. Согласно ГОСТ 31371.7 [61], в ГПП метан можно определять в диапазоне $40,0\text{--}99,97\text{ \%мол.}$, пропан — в диапазоне $0,001\text{--}6,0\text{ \%мол.}$ В то же время содержание метана в ПНГ может быть значительно ниже (порядка 5 \%мол.), а содержание пропана может достигать 12 \%мол. [204]. К тому же [61] имеет ограничения в области определения тяжелых компонентов — суммарное содержание углеводов C_{6+B} не должно превышать $1,5\text{ \%мол.}$, что намного ниже содержаний, которые могут встречаться в пробах ПНГ.

Если ограничиться рассмотрением УВС и продукции, то наиболее сложным объектом для химического анализа является НГК. Это обусловлено как особенностями его химического состава, так и высоким давлением проб, достигающим 10 МПа . Основным недостатком методик определения углеводородного состава проб НГК с их предварительным разгазированием является их трудоемкость, а методик прямого (без разгазирования) анализа проб — определение углеводов тяжелее октанов в виде группы. К тому же последняя разновидность методов (в принципе более прогрессивная) до наших работ в РФ практически не развивалась.

Существуют проблемы и с определением полного углеводородного состава СУГ. Методики, описанные в [111]–[113], разработаны довольно давно. Поэтому для разделения определяемых компонентов в них используют набивные колонки, которые не обеспечивают определение индивидуальных углеводов тяжелее пентанов. Кроме того, при анализе СУГ в соответствии с [112] невозможно добиться полного разделения ряда хроматографических пиков

(этан — этилен, *и*-бутан — бутен-1). Таким образом, данные по углеводородному составу СУГ, полученные с помощью методик [111]–[113], являются недостаточно полными, что может повлиять на оценку качества товарных СУГ, а также негативно сказаться при контроле технологических процессов получения СУГ и их переработки. Существенные недостатки современной методики [115] обусловлены специфическим подходом к расчету содержаний аналитов (см. ниже).

Аналогичная ситуация сложилась с определением ССС в углеводородном сырье и продукции. Нормативные документы, предназначенные для анализа природного газа, имеют ограниченную применимость для определения состава ПНГ и ГС. Например, [124], [126] предназначены для анализа товарного ГГП, содержащего следовые количества серосодержащих соединений. Поэтому данные стандарты непригодны для определения индивидуальных ССС в присутствии высоких содержаний сероводорода. Более совершенный ISO 19739 [123] не может быть использован для определения сероводорода при его концентрации выше 600 мг/м³, в то время как в газе сепарации его содержание может достигать 30 %мол. (455 000 мг/м³). Такая же ситуация складывается и с анализом ПНГ, содержание сероводорода в котором достигает 7 %мол.

Развитые в Российской Федерации подходы позволяют определять ССС только после предварительного разгазирования проб НГК. Причем и в этом случае для определения ССС в газе дегазации и ДК обычно используют методы «мокрой химии», такие как йодометрическое и потенциометрическое титрование [24], [135]. Высокая трудоемкость и низкая информативность таких подходов показана выше. Зарубежные НТД, касающиеся прямого определения серосодержащих соединений в НГК, по-видимому, отсутствуют. Более того, не удалось найти и оригинальные работы, в которых были бы описаны методики такого рода. Аналогичная ситуация и с определением в НГК и газе сепарации метанола.

Для определения серосодержащих соединений в СУГ и ШФЛУ в настоящее время в России обычно используют различные варианты определения общей серы. Все эти методы трудоемки и часто чувствительны к мешающим влияниям. Они могут быть использованы для контроля качества готовой продукции, но малопригодны при проведении технологических исследований. Очевидно, что для разработки, совершенствования и контроля методов очистки УВС от ССС необходима информация не только по суммарному содержанию в нем серы, но и по форме ее нахождения. Современным экспрессным методом определения большого числа индивидуальных ССС в жидкой углеводородной продукции является метод капиллярной газовой хроматографии с использованием сероселективных детекторов [133]. Аналогичные отечественные методы, распространяющиеся на СГК [130]–[132], позволяют определять только сероводород, метилмеркаптан и этилмеркаптан.

Определение содержания ртути в ГГП является относительно новой областью исследования. Высокие коррозионные и токсические свойства ртути обусловили разработку за рубежом нескольких современных методик ее определения (см. выше). Содержание ртути в ГГП нормируется зарубежными докумен-

тами на весьма низком уровне. Минимальная концентрация ртути, определяемая по российскому НТД [198], — 2000 нг/м^3 — в 200 раз превышала аналогичный показатель широко применяемого ISO 6978-2 [30] (10 нг/м^3). Отсутствие методов контроля за содержанием ртути (и отсутствие достоверной информации по ее содержанию в российском ГПП) привело к тому, что российские НТД не нормируют содержание в нем ртути. Таким образом, в этой области в РФ наблюдается существенное отставание от мирового уровня.

Целью выполняемых в химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ» работ является развитие методов химического анализа по всей технологической цепочке — от исходного сырья до товарных продуктов газо- и нефтепереработки. При этом основное внимание уделяется наиболее сложным по составу и наименее изученным видам сырья, а именно НГК, пластовому газу и ПНГ. Что касается нефтепродуктов, основное внимание уделялось химическому анализу ШФЛУ и СУГ.

Глава 2

ГРАДУИРОВКА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ — АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Аналитическая химия — наука о методах и средствах химического анализа и в известной мере установления химического строения [1]. Методы аналитической химии могут быть сгруппированы по самым разным критериям. Один из важнейших критериев — отнесение метода к *абсолютным* либо *относительным* методам анализа [1]. При использовании *абсолютных* методов анализа искомая величина — концентрация либо масса определяемых компонентов — является непосредственным результатом измерения. К сожалению, абсолютных методов анализа немного (гравиметрия, титриметрия, кулонометрия и некоторые другие), и область их применения весьма ограничена. При использовании *относительных* методов анализа результатом измерений является отклик прибора — обычно площадь или высота аналитического сигнала, которую затем пересчитывают в концентрации либо массы определяемых компонентов (аналитов). Для этой цели используют *градуировочный график*, который отображает зависимость отклика прибора от концентрации (или от массы) аналита. Таким образом, построение адекватного градуировочного графика является важной составляющей большинства современных методик анализа.

Основы метода газовой хроматографии были заложены в 1952 г. Основные открытия, определяющие его современное состояние (например, капиллярные колонки, элементселективные детекторы) были сделаны в конце 1950-х — начале 1960-х гг. Крупные французские специалисты в области газовой хроматографии — Ж. Гишон и К. Л. Гийемен — еще в 1988 г. писали: «Многие публикуемые в настоящее время статьи по газовой хроматографии относятся больше к области технических усовершенствований, чем к научным открытиям» [128]. То есть к концу XX в. теория метода в целом уже сформировалась. Так как газовая хроматография является относительным методом анализа, естественно, это утверждение относится и к успешно решенным проблемам градуировки. В настоящее время в ГХ успешно применяются следующие основные методы расчета концентраций аналитов — абсолютная градуировка, косвенное измерение, внутренний стандарт и внутренняя нормализация.

1. **Метод абсолютной градуировки** основан на сравнении площади (высоты) пика определяемого компонента в анализируемой пробе с площадью (высотой) пика этого же компонента в СО. Для этого перед проведением определения проводят построение градуировочных графиков по смесям, близким по качественному и количественному составу к анализируемым пробам. Если детектор является эквимоллярным (т. е. его отклик не зависит от структуры определяемого соединения, например ХЛД), для определения всех компонентов пробы можно использовать градуировку по одному соединению.

2. **Косвенное измерение** возможно в том случае, когда построение абсолютной градуировки по отдельным анализам невозможно, технически сложно или очень дорого, и их концентрации рассчитывают на основе градуировочных графиков, полученных для других соединений. Для расчета концентраций используют значения относительных коэффициентов чувствительности по отношению к компоненту, присутствующему в СО (при наличии табличных значений рекомендуется проводить их эпизодическую экспериментальную проверку).

3. При использовании эквимоллярного детектора возможно применение **метода внутреннего стандарта**. При этом в анализируемую пробу вносят известное количество вещества, отсутствующего в пробе. Отклик от внутреннего стандарта выступает в качестве «реперной точки» для расчета содержаний аналитов.

4. **Метод внутренней нормализации (МВН)** — площадь всей хроматограммы принимают за 100%, а содержание каждого компонента рассчитывают пропорционально площади соответствующего хроматографического пика. МВН применяют при использовании эквимоллярного детектора, но иногда в расчет вводят поправочные коэффициенты чувствительности детектора к отдельным компонентам. Необходимым условием применения МВН является регистрация на хроматограмме всех компонентов, присутствующих в пробе.

Эти подходы теоретически обоснованы, и их правильность сомнений не вызывает. Все они широко применяются при проведении фундаментальных исследований — выбор оптимального способа градуировки обычно диктуется спецификой решаемой задачи и возможностями применяемого оборудования. Но в прикладной аналитической химии проблемы градуировки в газовой хроматографии опять стали актуальными. Это произошло в результате активного участия в разработке НТД трех относительно новых факторов — законодательства, метрологии и бизнеса.

Базовые аспекты аналитического сервиса регламентируются действующим законодательством, поскольку государство в качестве мегарегулятора контролирует движение товаров на своей территории (включая экспорт/импорт). Вступление России в ВТО привело к необходимости гармонизации применяемых национальных стандартов (ГОСТ Р) на методы химического анализа с аналогичными международными нормативными документами (в первую очередь, ISO и ASTM) (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Российские НТД по определению химического состава жидких углеводородных образцов

Объект анализа	Определяемые компоненты	Единицы концентрации	Метод расчета концентрации	Гармонизация	Организация-разработчик	НТД/ссылка
НГК	Углеводородный состав	%масс.	C ₁ –C ₅ — внутренний стандарт с учетом коэффициентов чувствительности	IP 344 [84]	ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	СТО Газпром 5.5 [97] СТО Газпром 5.40 [19]
			C ₆ –C ₄₄ — MBH	ASTM D 2887 [85] ISO 3924 [86]	—	—
НГК	Углеводородный состав, ССС	%масс.	C ₁ –C ₃ , ССС, метанол — абсолютная градуировка	GPA 2186 [73]	ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	Изменение № 1 СТО Газпром 5.5 [110]
			C ₄ –C ₄₄ — MBH	ASTM D 2887 [85]	—	—
НГК	ССС	%масс.	Абсолютная градуировка	—	ООО «ВНИИГАЗ»	СТО Газпром 5.6 [205]
НГК	Метанол	%масс.	Абсолютная градуировка	—	ООО «ВНИИГАЗ»	СТО Газпром 5.7 [206]
СГК, ШФЛУ, СУГ	ССС	%масс.	Абсолютная градуировка	ASTM D 5623 [133]	ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	СТО Газпром 5.41 [207]; ГОСТ Р 56718 [208]
СГК, ШФЛУ, СУГ	Метанол	%масс.	Абсолютная градуировка	—	ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	СТО Газпром 5.18 [209]; ГОСТ Р 55997 [210]
СУГ	Углеводородный состав	%мол.	Абсолютная градуировка	—	ФГУП «ВНИИМ»	ГОСТ Р 54484 [115]
СУГ	Углеводородный состав	%масс.	MBH с учетом коэффициентов чувствительности	ISO 7941 [112]	ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	ГОСТ 33012 [211]
СГК, дис-тилляты	Углеводородный состав	%масс.	MBH с учетом коэффициентов чувствительности	ASTM D 2887 [85] ISO 3924 [86]	ООО «Газпром ВНИИГАЗ»	ГОСТ Р 56720 [212]

На применение международных стандартов в качестве основы при разработке национальных стандартов прямо указано в ст. 12 «Принципы стандартизации» Федерального закона № 184 «О техническом регулировании» (2002).

Особое внимание в последнее время уделяется оценке метрологических характеристик методик анализа. Не так давно основу метрологии составляла прикладная математическая статистика. В этом качестве метрология являлась одной из составных частей аналитической химии (рис. 2.1). К настоящему времени метрология сформировалась в отдельную науку. «*Метрология* — это наука об измерениях, методах и средствах обеспечения их единства и способах достижения требуемой точности. В современном понимании метрология делится на *теоретическую*... и *прикладную* [213]». В последних российских НТД процедуре обработки полученных результатов химического анализа зачастую уделяют больше внимания, чем самой методике проведения определения.



Рис. 2.1

Классический взгляд на аналитическую химию

Наконец, в процессе разработки НТД не исключено лоббирование со стороны бизнеса. Стоимость многокомпонентных стандартных образцов (в том числе для газовой хроматографии) в настоящее время может быть сравнима со стоимостью применяемого оборудования (при том что срок действия таких СО обычно не превышает 1–2 года). Разумеется, фирмы-производители стандартных образцов заинтересованы в максимальном расширении области их применения.

Для лоббирования своих интересов отдельные организации могут использовать недавно принятые изменения правил разработки российских НТД. В ГОСТ Р 1.1-2013 [214] (отменен) в п. 7.5.3 указывалось: «Решения ТК (Технического комитета по стандартизации) по всем рассматриваемым вопросам рекомендуется принимать на основе консенсуса с учетом интересов всех членов ТК. Если его невозможно достигнуть, то решение принимают квалифицированным большинством голосов полноправных членов ТК (не менее 2/3 от принявших участие в голосовании и за исключением воздержавшихся при голосовании)». Данная процедура согласования проекта НТД близка к аналогичным процедурам, применяемым в международной практике. Например, во введении к нормативным документам Международной организации по стандартизации (ISO), в которую входит и РФ, указывается: «Основное назначение технических комитетов заключается в разработке международных стандартов. Проекты международных стандартов, принятые техническими комитетами, направляются комитетам-членам на голосование. Для их опубликования в качестве международных стандартов требуется одобрение не менее 75% комитетов-членов, участвовавших в голосовании» (например, ISO 6978-2 [30]).

В действующем ГОСТ Р 1.2-2016 [215] — другая формулировка:

«4.5.5. С учетом результатов экспертизы проектов стандартов ТК (ПТК) в случае достижения консенсуса подготавливает мотивированное предложение об утверждении проекта национального стандарта в соответствии с частью 14 статьи 24 Федерального закона «О стандартизации в Российской Федерации».

4.5.5.1. В случае недостижения консенсуса в ТК (ПТК) в отношении предложения об утверждении национального стандарта может быть принято мотивированное предложение об утверждении проекта в качестве предварительного национального стандарта или об отклонении данного проекта.»

2.1. ЕДИНИЦЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ

При использовании газовой хроматографии концентрации анализов обычно выражают в массовых и/или молярных долях. Объемные доли используются относительно редко, например применительно к содержанию оксигенов и ароматических углеводородов в бензинах [216].

подавляющее большинство современных методик анализа жидкого углеводородного сырья (включая нефть) и получаемой из него продукции методом газовой хроматографии (табл. 2.1, 2.2) рассчитаны на определение компонентов в массовых долях. Для этого имеется как минимум три веских основания.

2.1.1. МЕТОД ВНУТРЕННЕЙ НОРМАЛИЗАЦИИ

Наиболее широко применяемые в настоящее время детекторы в газовой хроматографии (пламенно-ионизационный детектор — ПИД и пламенно-фотометрический детектор — ПФД) являются масс- (а не моль-) чувствитель-

ными. (Детектор по теплопроводности — ДТП — является одновременно масс- и моль-чувствительным). То есть отклик детекторов пропорционален массе определяемого соединения (элемента). Например, для детекторов, выпускаемых ЗАО СКБ «Хроматэк» (одного из ведущих российских производителей газохроматографического оборудования), данные по пределам детектирования выглядят следующим образом: ПИД — $2 \cdot 10^{-12}$ г/с; ПФД — $1 \cdot 10^{-12}$ г/с; ДТП — $2 \cdot 10^{-9}$ г/мл [224]. В наших дальнейших рассуждениях мы будем в основном рассматривать ПИД, который наиболее широко используется для определения углеводородного состава.

Принцип действия ПИД основан на образовании свободных электронов при сгорании углеродсодержащих соединений в водородном пламени. Величина сигнала ПИД в общем случае зависит от состава и структуры углеродсодержащего соединения. Максимальные сигналы наблюдаются для углеводородов, причем относительная величина сигнала (в расчете на 1 атом углерода) несколько уменьшается в ряду метан > этан > пропан > бутан. Дальнейшее удлинение углеродной цепочки уже не оказывает значимого влияния на величину сигнала ПИД в пересчете на один атом углерода. Наличие гетероатомов в соединении уменьшает сигнал детектора. ПИД не фиксирует COS, CO, CO₂, HCOOH и т. д. [225]. Сероуглерод формирует только слабый сигнал неправильной формы (см. гл. 1).

Такие характеристики ПИД позволили при анализе проб на основе углеводородов применять для расчета их концентраций *метод внутренней нормализации* [128] (см. выше). Несовершенство хроматографической аппаратуры 1960-х гг. приводило к тому, что различия в чувствительности ПИД по отношению к различным углеводородам были существенными (табл. 2.3; колонки 1, 2). Поэтому в методики расчета концентраций вводили экспериментально определенные поправочные коэффициенты (например, в ASTM D 5134 [99] при определении состава нефти относительные коэффициенты чувствительности для всех углеводородов приняты равными 1,00, за исключением бензола (0,90) и толуола (0,95)). Для легких углеводородов (до бутана включительно) введение поправочных коэффициентов успешно используется до настоящего времени (ГОСТ 10679 [111], СТО Газпром 5.5 [97], СТО Газпром 5.40 [19]).

Совершенствование конструкции детектора (оптимизация устройства горелки, скоростей и конфигурации газовых потоков, формы электродов и т. д.) привело к постепенному нивелированию влияния характеристик определяемых углеводородов тяжелее бутана (молекулярная масса, структура и т. д.) на отклик детектора.

Данные, опубликованные в 2006 г. (ISO 23874 [69]), доказывают, что при использовании ПИД современной конструкции коэффициенты чувствительности для 10 углеводородов C₅–C₉ различной структуры совпадают в пределах 2% (табл. 2.3). Аналогичные экспериментальные данные (относительная чувствительность находится в диапазоне 0,95–1,00; табл. 2.4) получены для *n*-алканов C₁₂–C₆₆ (ASTM D 6352 [88]).

Таблица 2.2

Соотношение между требованиями технических условий на жидкое углеводородное сырье и продукцию и некоторыми характеристиками современных методов их анализа методом газовой хроматографии

Объект анализа	Нормативно-технические документы	Метод расчета концентрации	Единицы концентрации
Нефть	ТУ: ГОСТ Р 51858 [217]	—	%масс., %об.
	ASTM D 5307 [93]	Внутренний стандарт	%масс.
Нефтепродукты	Технический регламент № 118 [216]	—	%масс., %об.
	Технический регламент ТР ТС 013/2011 [218]	—	мг/кг
	ISO 3924 [86], ASTM D 2887 [85]	C ₅ –C ₄₄ — MBN	%масс.
	ГОСТ Р 52714 [98], ASTM D 5134 [99], ASTM D 6729 [102], ASTM D 6730 [101]	C ₄ –C ₁₃₊ (C ₄ –C ₁₅) — MBN с учетом коэффициентов чувствительности	%масс.
Нестабильный газовый конденсат	ТУ: СТО Газпром 5.11 [219]	—	%масс.
	СТО Газпром 5.46 [220]	Проверка средств измерений	%мол.
Стабильный газовый конденсат	ТУ: ГОСТ Р 54389 [138]	—	%масс.
	СТО Газпром 5.49 [221]	MBN, внутренний стандарт	%масс.
Нестабильный и стабильный газовый конденсат	ГОСТ Р 8.819 [222]	Проверка средств измерений	%мол.
	ТУ: ГОСТ 21443 [172], ГОСТ 20448 [188], ГОСТ Р 51104 [171], ГОСТ Р 52087 [223]	—	%масс.
СУГ	ГОСТ 10679 [111], ГОСТ 33012 [211]	MBN с учетом коэффициентов чувствительности	%масс.
	ГОСТ Р 54484 [115]	Абсолютная градуировка	%мол.

Таблица 2.3

Экспериментальные относительные коэффициенты чувствительности для ПИД

Углеводород	Halasz et al., 1961 [226]. Цитируется по [227]	Desty et al., 1960 [228]. Цитируется по [227]	ISO 23874 [69]
<i>n</i> -Пентан	1,13	—	1,000
2,2-Диметилбутан	0,92	—	0,990
<i>n</i> -Гексан	0,95	0,97	0,992
Бензол	1,00	1,00	0,996
Циклогексан	—	1,00	1,022
<i>n</i> -Гептан	0,82	0,85	1,015
Метилциклогексан	0,85	0,91	1,017
Толуол	—	0,93	1,017
<i>n</i> -Октан	—	0,76	1,021
<i>n</i> -Нонан	0,65	—	1,007
Среднее значение	0,90±0,15	0,92±0,09	1,008±0,012

Таблица 2.4

Экспериментальные относительные коэффициенты чувствительности для ПИД [88]

<i>n</i> -Алкан	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₇	C ₂₀	C ₂₈	C ₃₂	C ₃₆	C ₄₀	C ₄₄	C ₆₆
Коэффициент чувствительности	0,98	0,96	0,95	0,97	0,96	0,98	0,96	1,00	0,98	0,97

Другими словами, погрешности, обусловленные использованием МВН для расчета содержаний жидких и твердых углеводородов, не могут превышать 2–5 %отн. Причем эти значения слабо зависят от концентрации аналита, так как динамический диапазон линейности для ПИД составляет 7 порядков концентрации [128], [129]. При использовании градуировочного графика такие низкие погрешности обычно обеспечиваются только при концентрациях определяемых компонентов выше 10 %масс. По мере снижения концентрации соединения в градуировочной смеси погрешности ее приготовления существенно возрастают [229].

Таким образом, использование градуировочных графиков для определения углеводородов в жидких пробах характеризуется более высокими погрешностями измерений по сравнению с МВН. Последний подход в равной степени применим для определения компонентно-группового и компонентно-фракционного углеводородного состава. Так как ПИД масс-, а не моль-чувствителен, применение МВН для определения углеводородного состава сложных образцов (нефти, газового конденсата, топлив и т. д.) непосредственно в молярных долях невозможно в принципе. Для решения последней задачи методом абсолютной градуировки необходимо построение сотен градуировочных графиков (например, при анализе бензина по ASTM D 6729 [102] на хроматограмме получают более 900 пиков). Стоимость соответствующих государственных стандартных образцов (ГСО) делает такой анализ «ЗОЛОТЫМ».

Оригинальный подход к определению относительных коэффициентов чувствительности ПИД по углеводородам развит в работе [230]. В 12 независимых химико-аналитических лабораторий, научно-исследовательских институтов и производителей хроматографического оборудования были разосланы шифрованные пробы имитаторов ГС, НГК и ДК, содержащих нормальные алканы, неуглеводородные компоненты и серосодержащие соединения. В результате межлабораторных экспериментальных исследований на разных хроматографах и при различных условиях анализа получены серии данных о площадях и высотах хроматографических пиков. По этим данным и известным составам шифрованных проб рассчитаны коэффициенты чувствительности аналитов (рис. 2.2, 2.3).

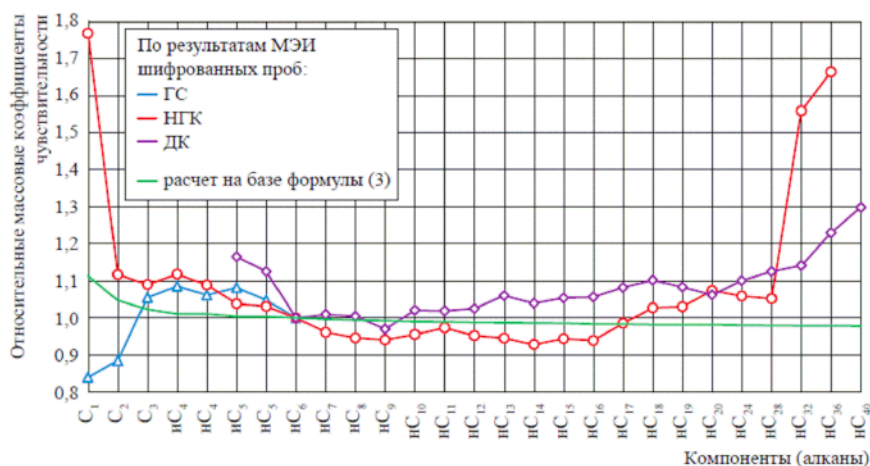


Рис. 2.2

Относительные (по *n*-гексану) массовые коэффициенты чувствительности для ПИД [230]

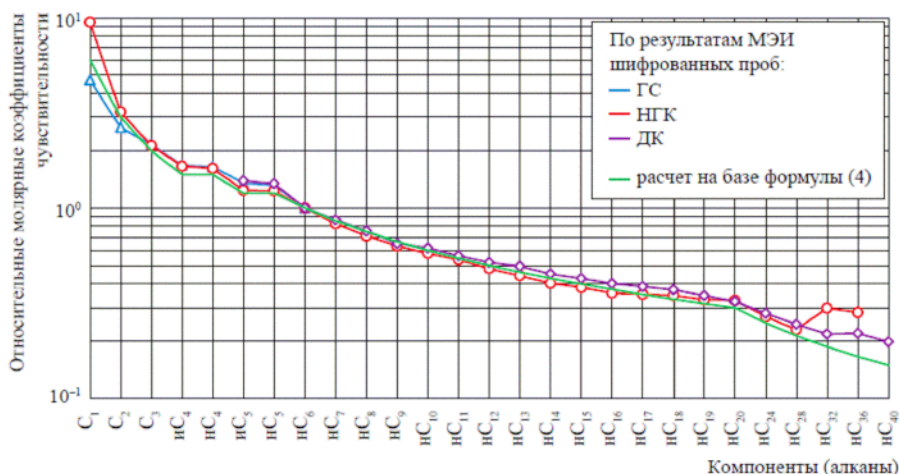


Рис. 2.3

Относительные (по *n*-гексану) молярные коэффициенты чувствительности для ПИД [230]

Разумеется, усреднять коэффициенты чувствительности, полученные при различных экспериментальных условиях, нельзя в принципе. Поэтому авторы [230] затруднились объяснить существенные (более чем в два раза) различия для коэффициентов чувствительности по метану. В качестве вероятной причины существенного завышения коэффициентов чувствительности по тяжелым углеводородам авторы [230] ссылаются на их неполное испарение, из-за которого часть этих компонентов не попадает в колонку из узла ввода пробы и, следовательно, не достигает детектора. Объяснение вполне разумное, но, очевидно, оно не имеет никакого отношения к работе самого детектора.

Пересчет массовых коэффициентов чувствительности индивидуальных углеводородов ($K_{\text{масс.}i}$) в значения соответствующих молярных коэффициентов чувствительности ($K_{\text{мол.}i}$) авторы [230] проводят по уравнению (2.1):

$$K_{\text{мол.}i} = \frac{K_{\text{масс.}i}}{M_i}, \quad (2.1)$$

где M_i — молярная масса углеводорода.

При сравнении рисунков 2.2 и 2.3 возникает впечатление, что разброс молярных коэффициентов чувствительности углеводородов намного меньше по сравнению с разбросом соответствующих массовых коэффициентов чувствительности (аналогичные рисунки приведены в [230] и для теоретических коэффициентов чувствительности). В действительности кажущиеся различия обусловлены логарифмированием оси ординат в рисунках с данными по молярным коэффициентам чувствительности.

2.1.2. ПРАВИЛО АДДИТИВНОСТИ

При проведении анализа методом абсолютной градуировки необходимо, чтобы градуировочный график мог быть использован для расчета концентрации определяемого компонента в анализируемой пробе, *состав которой в общем случае отличается от состава стандартного образца*. При анализе газообразных образцов эта проблема легко решается проведением градуировки в единицах молярной доли. В соответствии с законом Авогадро, при нормальных условиях 1 моль любого (идеального) газа занимает объем, равный 22,4 л. Следовательно, при проведении градуировки в молярных долях различия в химическом составе стандартных образцов и анализируемой пробы не могут оказывать влияние на получаемые результаты. Поэтому концентрации газообразных проб обычно определяют в молярных долях.

Выполнение закона Авогадро для идеальных газов обусловлено тем, что при смешивании двух газов *объем полученной смеси равен сумме их исходных объемов* (правило аддитивности). Строго говоря, для реальных газов закон Авогадро неприменим. Однако погрешности, вносимые отклонением реальных газов от идеальности при стандартных условиях, малы по сравнению с точностью приготовления газовых стандартных образцов и проводи-

мых с их помощью измерений. В то же время при смешивании жидкостей правило аддитивности *их объемов* в общем случае вообще не соблюдается. Для широко применяемых простых систем (например, «вода — этанол») получаемый при смешивании двух жидкостей объем можно рассчитать с помощью экспериментально определенных поправочных коэффициентов. Однако для сложных систем (включая жидкое углеводородное сырье неизвестного состава) такой подход в принципе нереализуем.

В то же время правило аддитивности всегда соблюдается для другой физической величины — *для массы*. На этом основано широко применяемое выражение концентраций жидких и твердых проб в массовых долях. Важную роль играет также простота и высокая точность определения ключевого для этой цели параметра — массы. (В реальности взвешиванием определяют не массу, а вес, но при фиксированном значении ускорения свободного падения это не вносит дополнительных погрешностей в получаемые значения.) Разумеется, *правило аддитивности масс* соблюдается и для газов, но взвешивание газов требует наличия достаточно сложного оборудования.

Поэтому *градуировка в массовых долях* применительно к анализу твердых и жидких проб проста в исполнении и характеризуется высокой точностью. *Абсолютная градуировка в молярных долях* применительно к таким пробам имеет существенные недостатки. В ГОСТ 54484 [115] четко указано (п. 9.5.1.2): «Молярная доля компонентов в ГСО-СУГ должна соответствовать содержанию компонентов анализируемых товарных марок СУГ, выпускаемых на конкретном производстве, и устанавливаться на основании результатов предварительных исследований». Это ограничение не столь существенно для заводских лабораторий, контролирующих продукцию только своего предприятия, — состав такой продукции варьируется незначительно. Однако такое требование трудновыполнимо для коммерческих лабораторий, анализирующих самые разные образцы.

2.1.3. СРЕДНЯЯ МОЛЯРНАЯ МАССА ОБРАЗЦА

Молярная доля компонента равна отношению числа его молей в пробе к суммарному числу молей всех компонентов в пробе, выраженному в процентах:

$$C_i = \frac{N_i}{N} \cdot 100 = \frac{N_i}{\sum_{i=1}^n N_i} \cdot 100 = \frac{N_i}{\frac{m_{\text{пр}}}{M_{\text{ср}}}} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где C_i — молярная доля компонента i , %; N — суммарное количество молей в смеси; $M_{\text{ср}}$ — средняя молярная масса пробы.

Применительно к анализу объектов с ограниченным набором идентифицированных углеводородов (например, СУГ) переход от массовых к молярным долям и наоборот тривиален:

$$C_i = \frac{\frac{X_i}{M_i} \cdot 100}{\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{M_i}}; \quad (2.3)$$

$$X_i = \frac{C_i M_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n C_i M_i}, \quad (2.4)$$

где X_i — массовая доля компонента i , %; C_i — молярная доля компонента i , %; M_i — молярная масса компонента i , г/моль; n — число компонентов в анализируемой пробе.

Совсем иная ситуация складывается при анализе всех других углеводородных жидкостей (нефти, газового конденсата, топлив и т. д.), в которых практически невозможно определить детальный углеводородный состав. В этом случае для проведения расчетов необходимо значение средней молярной массы образца. Для относительно простых систем (например, нефтяных фракций) определение средней молярной массы проводят методом криоскопии (понижение температуры кристаллизации растворителя в присутствии пробы). Наилучшая сходимость при использовании этого подхода может составлять 3–5 %отн. (ASTM 2224 [231]). Но в 1988 г. этот стандарт был отменен без замены. Проблема в том, что данные по средней молярной массе, получаемые различными методами, существенно различаются между собой. Поэтому соответствующих стандартных образцов жидкого углеводородного сырья не существует. Невозможность проведения полноценной метрологической аттестации методов определения средней молярной массы привела к отсутствию таких нормативных документов достаточно высокого ранга (ISO, ГОСТ, ГОСТ Р, ASTM). В тех случаях, когда данные по средней молярной массе необходимы, измерения проводятся по ведомственным методикам (например, [232]) либо по инструкциям к соответствующим приборам. Эти документы содержат данные только по *сходимости* используемых методов. *Правильность* получаемых результатов (их соответствие реальным значениям средней молярной массы анализируемого образца) остается неизвестной.

При расчете в молярных долях компонентно-фракционного состава проб нефти, НГК и СГК возникает дополнительная сложность — для определения средних молярных масс фракций их сначала надо выделить. То есть экспрессный метод ИГХР опять замыкается на длительную и трудоемкую физическую разгонку. Важно, что фракция, выделенная методом физической разгонки, может наполовину состоять из углеводородов, которые не укладываются в заданный диапазон температур кипения (рис. 2.4) [233].

Такой результат обусловлен низкой разделяющей способностью лабораторных ректификационных установок, число теоретических тарелок для которых обычно не превышает 20. Для капиллярной хроматографической колонки при условиях проведения имитированной дистилляции число теоретических тарелок составляет от трех тысяч до сотен тысяч.

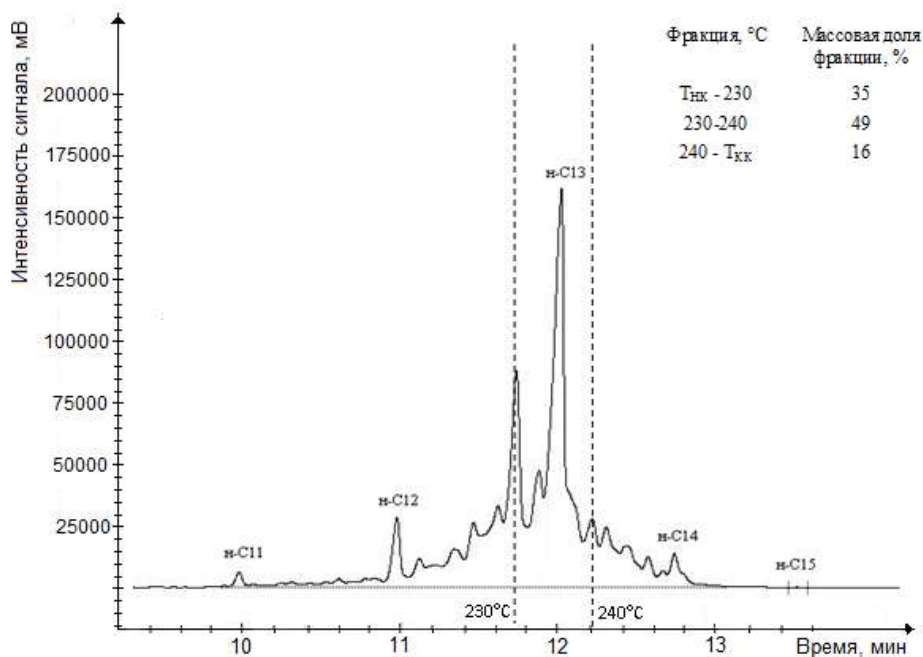


Рис. 2.4

Хроматограмма и результаты определения состава фракции НГК (230–240°C), выделенной методом физической разгонки по ASTM 2892 [87]

2.2. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

В аналитической химии используют стандартные образцы двух типов. Искусственно приготовленные стандартные образцы с известной концентрацией аналитов используют для построения градуировочных графиков. Проверку правильности методик анализа проводят по стандартным образцам другого типа — тщательно отобраным и гомогенизированным пробам реальных объектов, концентрации компонентов в которых установлены в ведущих лабораториях в процессе межлабораторных испытаний. Стандартные образцы обоих типов широко применяются при определении компонентно-фракционного состава жидких углеводородных образцов методом имитированной дистилляции (например, СТО Газпром 5.40 [19], ASTM 2887 [85], ISO 3924 [86], СТО Газпром 5.5 [97], ГОСТ Р 54291 [234]) [235]. Исходя из рассмотренных выше положений, оптимальными единицами концентраций для всех этих стандартных образцов являются массовые доли (массовые концентрации). Ситуация с выпуском государственных стандартных образцов состава и свойств нефти и нефтепродуктов проанализирована в [236].

Из нормативных документов, приведенных в таблице 2.2, только в ГОСТ Р 54484 [115], СТО Газпром 5.46 [220] и ГОСТ Р 8.819 [222] (все раз-

работаны во ФГУП «ВНИИМ», г. Санкт-Петербург) основными единицами концентрации являются молярные доли. Интересно, что в статье [237], посвященной разработке ГОСТ Р 54484 [115], никак не поясняются причины измерения содержания компонентов СУГ в молярных, а не в массовых долях, в которых проводится их нормирование (табл. 2.2). СТО Газпром 5.46 [220] и ГОСТ Р 8.819 [222] регламентируют требования к стандартным образцам *для поверки средств измерений*. Но при *проведении измерений* необходимо использовать другие стандартные образцы, концентрация компонентов в которых выражена в массовых долях. Появление стандартных образцов, предназначенных *только для поверки*, само по себе никак не обосновано. В связи с этим представляется целесообразной доработка [220], [222] с целью выражения состава стандартных образцов в массовых долях.

Согласно ГОСТ 8.563 [238] (п. 6.4), используемые в составе методики измерений стандартные образцы должны обеспечивать прослеживаемость результатов измерений к государственным первичным эталонам единиц величин, а в случае их отсутствия — к национальным эталонам единиц величин иностранных государств. Зачастую это положение [238] трактуется как требование обязательно применять утвержденные стандартные образцы для градуировки в случае, если МВИ проходит метрологическую аттестацию. Такая трактовка [238] означает фактический запрет на выполнение измерений с использованием МВН в связи с принципиальной невозможностью создания соответствующих государственных стандартов.

Необходимо отметить, что МВН широко используется в международных стандартах (см. гл. 1). Таким образом, такая трактовка ГОСТ 8.563 [238] противоречит требованиям Федерального закона № 184 «О техническом регулировании» (2002) о применении международных стандартов в качестве основы при разработке национальных стандартов.

Глава 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА И ГАЗА СЕПАРАЦИИ

Под «попутным нефтяным газом» (ПНГ) обычно подразумевается природный углеводородный газ, сопровождающий нефть в виде газовой шапки над залежью нефти и в растворенном состоянии в нефти [239]. В России ежегодно добывается около 55–60 млрд м³ попутного нефтяного газа, степень утилизации которого не превышает 73%. Сжигание до 27% ПНГ на факельных установках приводит как к потерям ценного сырья, так и значительным загрязнениям окружающей среды. Для оптимизации процессов переработки и утилизации ПНГ необходимо повышение достоверности данных по его химическому составу. Определение точного химического состава газа сепарации необходимо как для оптимизации технологических схем его переработки, так и для расчета состава пластового газа.

3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C₁–C_{8+в} И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ

3.1.1. ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Попутный нефтяной газ и газ сепарации содержат в своем составе относительно высокие концентрации тяжелых углеводородов, т. е. они относятся к «жирным» газам. В них могут содержаться такие неуглеводородные компоненты, как сероводород, меркаптаны, органические сульфиды и дисульфиды, диоксид углерода, азот, гелий и аргон [41].

Для определения неорганических газов (включая сероводород в высокой концентрации) и углеводородного состава использовали газовый хроматограф, оснащенный двумя дозирующими устройствами для одновременного

ввода пробы в две хроматографические колонки; двумя ДТП либо ДТП и последовательно установленными ДТП и ПИД. Применяли хроматографические колонки из нержавеющей стали либо стекла длиной 3 и 2 м, внутренним диаметром 3 мм. Для набивки колонок использовали полимерные адсорбенты Hayesep R (Q) или Porapak R (QS) фракции 0,15–0,18 мм (80–100 меш) и молекулярные сита 5A (CaA) или 13X (NaX) фракции 0,16–0,25; 0,25–0,31 или 0,25–0,50 мм.

Газохроматографическое определение углеводородного состава горючих газов детально изучено. Наиболее приемлемыми сорбентами для их анализа являются полимерные адсорбенты, которые характеризуются развитой химически однородной поверхностью, большим объемом пор и инертностью по отношению к кислым газам [240]. Для определения высокой концентрации сероводорода одновременно с основными углеводородами пробы нами выбраны полимерные адсорбенты типа Hayesep R (Q) или Porapak R (QS). Времена удерживания и порядок выхода компонентов, а также степень их разделения на заполненных этими сорбентами насадочных хроматографических колонках различаются незначительно.

Что касается детекторов, то оптимальной является комбинация из последовательно установленных ДТП и ПИД (использование последнего позволяет существенно повысить чувствительность определения примесей тяжелых углеводородов). При использовании разработанного метода на ДТП определяли метан, диоксид углерода, этан и сероводород; более тяжелые углеводороды определяли на ПИД. Как было указано в главе 1, до недавнего времени не было ни одного отечественного или международного стандарта достаточно высокого ранга, содержащего современную методику определения высоких концентраций ССС в газах методом газовой хроматографии. Поэтому при оптимизации экспериментальных условий основное внимание уделяли определению сероводорода.

При определении постоянных газов на колонках с полимерными адсорбентами азот выходит в виде суммарного пика с кислородом воздуха, который может попадать в анализируемую пробу в процессе ее отбора или проведения анализа. В ПНГ и ГС может содержаться такой ценный компонент, как гелий, который при использовании данных сорбентов не определяется. Для индивидуального определения азота, кислорода, гелия и водорода обычно используют насадочную хроматографическую колонку, заполненную молекулярными ситами, и ДТП. Мы использовали молекулярные сита 5A или 13X, рекомендованные в ISO 6974-3 [51], ГОСТ 23781-87 [62]. Конфигурация использованного двухтрактового газового хроматографа приведена на рисунке 3.1.

При подборе оптимального объема вводимой пробы руководствовались двумя основными факторами. Во-первых, это вероятность перегрузки колонки по метану, концентрация которого в пробах ПНГ и ГС может достигать 95 %мол. Во-вторых, это возможность перекрывания пика сероводорода (его концентрация в ГС может достигать 30 %мол.) с соседними пиками. Путем перебора объемов петель от 1 до 0,1 см³ (Дз 1 и Дз 2, рис. 3.1) был подобран

оптимальный объем вводимой пробы ($0,2-0,3 \text{ см}^3$), который позволил анализировать образцы, содержащие до 95 %мол. метана. При этом даже при очень высоких концентрациях сероводорода в анализируемых пробах его хроматографический пик не перекрывается с другими пиками (рис. 3.2).

Разработанная методика позволяет определять сероводород в ПНГ и ГС в диапазоне концентраций 0,1–30 %мол. (детектор — ДТП). Меньшие концентрации сероводорода определяют с помощью ПФД вместе с примесями остальных ССС по методике, приведенной ниже. Пределы определения других определяемых компонентов задаются характеристиками детекторов и составляют приблизительно 0,01 %мол. для ДТП и 0,001 %мол. для ПИД. Верхние границы определяемых содержаний для обоих этих детекторов близки к 100% [129].

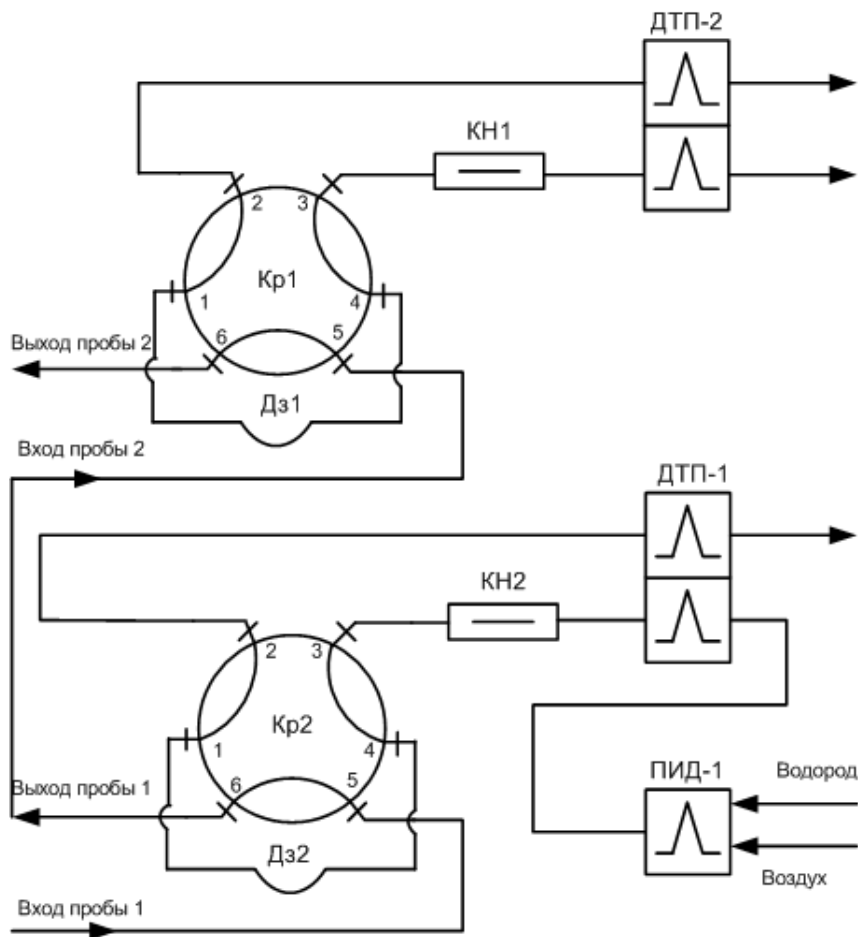


Рис. 3.1

Оптимальная конфигурация газового хроматографа (два параллельных хроматографических тракта): Кр 1, Кр 2 — шестипортовый кран; КН 1, КН 2 — насадочная колонка; Дз 1, Дз 2 — дозирующая петля.

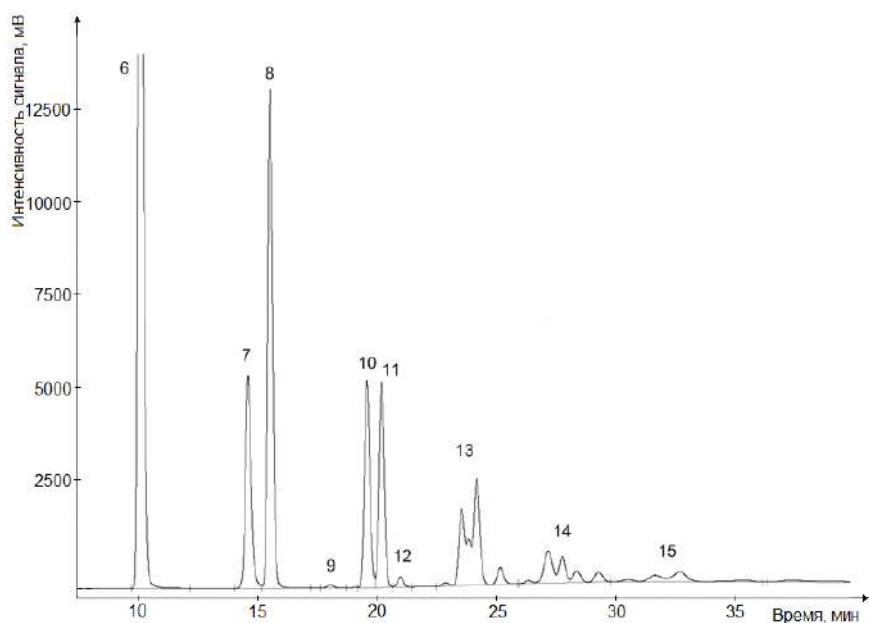
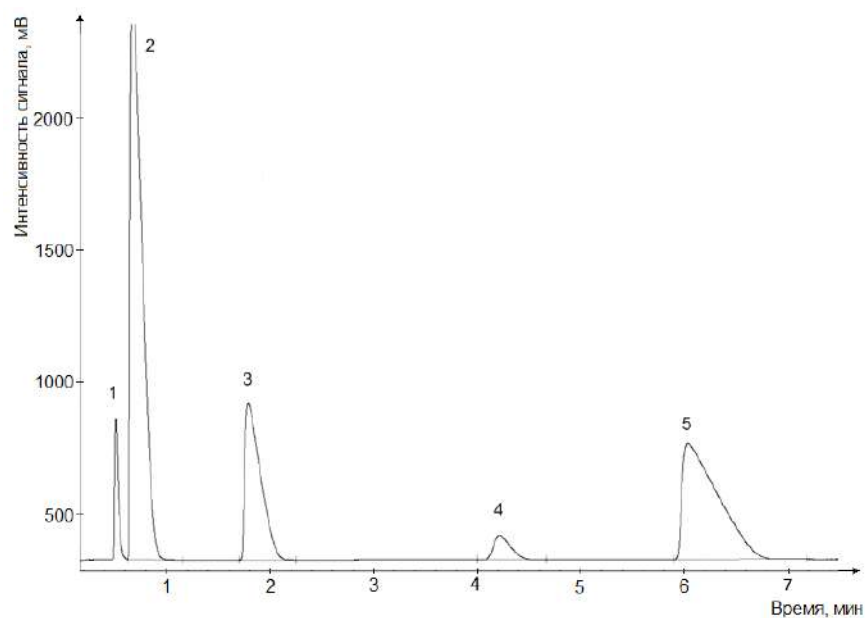


Рис. 3.2

Типовая хроматограмма газа сепарации на колонке 1 с Hayesep R (условно разделена на 2 участка):

- 1 — азот + кислород; 2 — метан; 3 — диоксид углерода; 4 — этан;
 5 — сероводород; 6 — пропан; 7 — изобутан; 8 — *n*-бутан; 9 — неопентан;
 10 — изопентан; 11 — *n*-пентан; 12 — циклопентан; 13 — группа C₆;
 14 — группа C₇; 15 — группа C₈.

Таким образом, разработанные подходы обеспечивают определение всех компонентов ПНГ и ГС во всем диапазоне их концентраций в реальных объектах. Поскольку ПНГ и ГС в своем составе содержат компоненты, имеющие широкий диапазон температур кипения, анализ проводили в режиме линейного программирования температуры колонки. Оптимальные условия проведения анализа и градуировки прибора приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Условия хроматографического определения углеводородных компонентов C₁–C_{8+в} и неорганических газов (включая сероводород)

Параметр	Колонка 1	Колонка 2
Адсорбент	Hayesep R (Q) или Porapak R (QS)	Цеолит 5A (CaA) или 13X (NaX)
Длина колонки, м	2–3	1,5–2
Внутренний диаметр колонок, мм	2–3	3–4
Детектор	ДТП-1 и ПИД-1	ДТП-2
Газ-носитель	Гелий	Аргон
Расход газа-носителя, см ³ /мин	20–30	10–20
Расход водорода, см ³ /мин	25	—
Расход воздуха, см ³ /мин	250	—
Температура испарителя, °C	100–150	100
Температура ДТП, °C	250	180
Температура ПИД, °C	250	—
Время переключения детектора ДТП на ПИД, мин	9	–
Начальная температура термостата колонки, °C (время выдержки, мин)	40 (2)	40 (3–4)
Скорость нагрева термостата колонки, °C/мин	8	8
Средняя температура термостата колонки, °C	—	120 (8)
Скорость нагрева термостата колонки, °C/мин	—	2
Конечная температура термостата колонки, °C (время выдержки, мин)	230 (5)	160 (10)
Объем пробы, см ³	0,2–0,3	1,5

В таблице 3.1 приведены *оптимальные* условия анализа. Большинство использованных параметров взяты из заслуживающих доверия источников; их оптимальность экспериментально проверена применительно к используемой аппаратуре. Часть параметров оптимизирована в процессе проведения исследований. Все вышеизложенное полностью применимо к каждой разработанной нами методике анализа.

3.1.2. РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИИ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ

Расчет содержания углеводородных компонентов C_1 – $C_{8+В}$ и неорганических газов (включая сероводород) проводили методом абсолютной градуировки. Градуировку хроматографа проводили с использованием газовых стандартных образцов, близких по содержанию основных компонентов к составу ПНГ и ГС.

Группы углеводородов C_6 , C_7 и $C_{8+В}$, не представленные в СО, определяли с помощью относительных (по n -бутану) градуировочных коэффициентов $K_i^{\text{расч}}$ по формуле [63]:

$$K_i^{\text{расч}} = \frac{C_{C4}^{\text{град}} \cdot 4}{S_{C4}^{\text{град}} \cdot N}, \quad (3.1)$$

где $C_{C4}^{\text{град}}$ — молярная доля n -бутана в стандартном образце; $S_{C4}^{\text{град}}$ — значение площади сигнала n -бутана в стандартном образце, выраженное в единицах счета; N — число атомов углерода в компоненте i .

Типовая хроматограмма ГС, содержащего высокую концентрацию сероводорода (24 %мол.), приведена на рисунке 3.2. Типовая хроматограмма ГС на колонке 2 с молекулярными ситами приведена на рисунке 3.3.

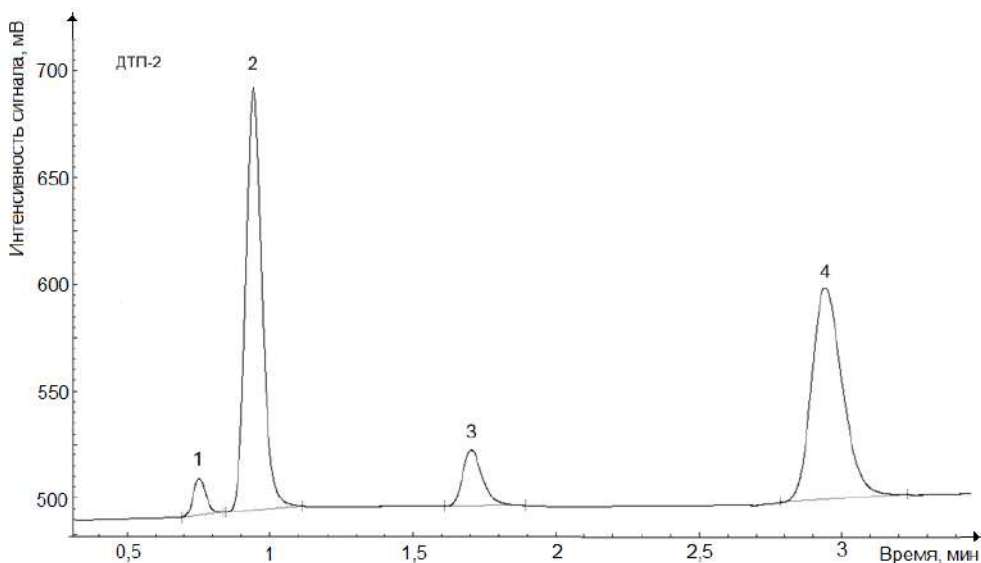


Рис. 3.3

Типовая хроматограмма газа сепарации на колонке с молекулярными ситами:

1 — гелий; 2 — водород; 3 — кислород; 4 — азот.

Найденные значения молярных долей индивидуальных компонентов (групп углеводородов C_n) нормализуют к 100%. Полученные результаты хроматографического анализа корректируют на сумму концентраций ССС по формуле

$$C_i = \frac{C_i^n (100 - \sum C_{iCCC})}{100}, \quad (3.2)$$

где C_i — молярная доля компонента i с учетом поправки на сумму ССС, %; C_i^n — нормализованное значение молярной доли компонента i , %; C_{iCCC} — молярная доля серосодержащего соединения i , %.

3.1.3. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В ГАЗЕ СЕПАРАЦИИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И МЕТОДОМ ЙОДОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Результаты определения сероводорода в газе сепарации Астраханского ГKM, полученные методом газовой хроматографии, сопоставили с результатами, полученными методом йодометрического титрования по ГОСТ 22387.2 [24]. Согласно данным, приведенным в таблице 3.2, полученные результаты практически совпадают. Однако использование разработанной методики газохроматографического определения сероводорода обеспечивает исключение трудоемкой процедуры улавливания сероводорода из газа сепарации, необходимое для определения сероводорода методом йодометрического титрования.

Таблица 3.2

Сравнение результатов определения сероводорода (%мол.) в газе сепарации Астраханского ГKM, полученных двумя методами

Номер образца	ГОСТ 22387.2 [24]	Оригинальный метод
1	24,1	24,7
2	24,1	24,2
3	25,0	24,6

3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

3.2.1. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Для определения примесей индивидуальных ССС использовали газовый хроматограф, оснащенный пламенно-фотометрическим детектором (рис. 3.4). Для определения серосодержащих соединений в ПНГ и ГС испытывали

колонок, характеристики которых приведены в таблице 3.3. Условия, при которых проводили сравнительные испытания газохроматографических колонок, представлены в таблице 3.4.

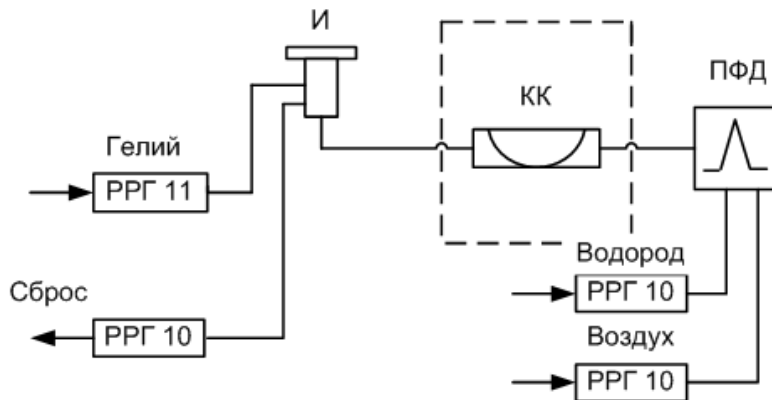


Рис. 3.4

Принципиальная схема газового хроматографа для определения серосодержащих соединений:

КК — капиллярная колонка; РРГ-11 — электронный регулятор давления;
РРГ-10 — электронный регулятор расхода; И — испаритель;
ПФД — пламенно-фотометрический детектор.

Таблица 3.3

Основные характеристики исследованных газохроматографических колонок

Название	Размеры (длина × внутренний диаметр × толщина слоя НФ)	Характеристика НФ/ адсорбента (рабочая/максимальная температура нагрева, °С)	Производитель
Optima-5	25 м × 0,32 мм × 5 мкм	5%-фенил — 95%-метил-полисилоксан (300/320)	Macherey-Nagel (Германия)
HP-Plot Q	30 м × 0,53 мм × 40 мкм	Полистирол-дивинилбензол (270/290)	Agilent (США)
GS-GasPro	30 м × 0,32 мм	Силикагель (260/300)	Agilent (США)

Таблица 3.4

Режим тестового газохроматографического определения серосодержащих соединений

Параметр	Значение
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	2–10
Расход водорода, см ³ /мин	40–140
Расход воздуха, см ³ /мин	40–60
Начальная температура термостата колонки, °С (время выдержки, мин)	40–80 (2–5)
Скорость нагрева термостата колонки, °С/мин	10–20

Параметр	Значение
Конечная температура термостата колонки, °C (время выдержки, мин)	240 (10)
Температура испарителя, °C	130
Температура детектора, °C	250
Объем вводимой пробы, см ³	0,025–0,7

Для проведения сравнительных испытаний использовали стандартный образец ССС в азоте следующего состава, %масс.:

Компонент	H ₂ S	COS	CS ₂	CH ₃ SH	C ₂ H ₅ SH	<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	N ₂
Концентрация	0,125	0,170	0,0221	0,187	0,182	0,167	0,143	0,0248	До 100%

Порядок выхода компонентов на колонках Optima-5 и HP-Plot Q является одинаковым, при этом пик серооксида углерода регистрируется на хроматограммах после пика сероводорода (рис. 3.5). Пик сероуглерода на хроматограммах, полученных на колонке HP-Plot Q, отсутствует. На колонке GS-GasPro пик серооксида углерода регистрируется до пика сероводорода (рис. 3.6). Отсутствие пика сероуглерода при использовании колонки HP-Plot Q сопровождается существенным завышением пика этилмеркаптана (табл. 3.5). Наложение пика сероуглерода на пик этилмеркаптана для этой колонки наблюдалось экспериментально (рис. 3.7). Поэтому корректное одновременное определение вышеуказанных ССС с использованием колонки данного типа не представляется возможным. Дальнейшее сравнение хроматографических колонок проводили на реальных пробах ПНГ и ГС, содержащих высокие концентрации сероводорода. При этом было установлено, что только колонка GS-GasPro обеспечивает надежное отделение пика примеси серооксида углерода от пика сероводорода (рис. 3.8). Для лучшего разделения этих пиков необходимо уменьшить объем вводимой в испаритель хроматографа пробы газа с 0,5–0,7 до 0,025–0,050 см³.

Так как ПФД обладает не очень высокой селективностью по отношению к углеводородам, наложение пиков углеводородов и ССС приводит к частичному «гашению» аналитического сигнала [129]. Установлено, что в пробах газов, содержащих менее 8 %мол. сероводорода, при использовании колонки типа GS-GasPro пики углеводородов и ССС не перекрываются. Поэтому капиллярная колонка типа GS-GasPro обеспечивает высокую точность при определении низких концентраций сероводорода с помощью ПФД. При концентрациях сероводорода выше 8 %мол. его пик накладывается на пик пропана. Однако такие высокие концентрации сероводорода определяют на ДГП с использованием насадочной колонки с полимерным адсорбентом, обеспечивающей хорошее отделение пика сероводорода от пиков других соединений (рис. 3.2).

Таблица 3.5

**Сопоставление площадей пиков (ед. счета), полученных для СО
серосодержащих соединений на колонках различного типа**

Объем пробы, мм ³	100			200			300		
Тип колонки	Optima-5	GS-GasPro	HP-Plot Q	Optima-5	GS-GasPro	HP-Plot Q	Optima-5	GS-GasPro	HP-Plot Q
Компо- нент	Площадь, ед. счета								
H ₂ S	15 732	12 259	13 776	45 588	35 788	34 147	69 125	59 330	65 828
COS	1521	1173	1923	5931	4727	4675	11 249	10 276	10 647
CS ₂	168	191	—	697	781	—	1561	1871	—
CH ₃ SH	1283	1452	1464	5357	5998	7981	11 056	13 234	18 527
C ₂ H ₅ SH	615	743	4572	2696	3166	18 137	6001	7423	36 086
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	164	169	374	766	706	1635	1802	1739	3976
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	138	154	213	609	651	977	1409	1618	2765
<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	113	20	34	534	78	140	1338	191	316
Объем пробы, мм ³	400			500			600		
Тип колонки	Optima-5	GS-GasPro	HP-Plot Q	Optima-5	GS-GasPro	HP-Plot Q	Optima-5	GS-GasPro	HP-Plot Q
Компо- нент	Площадь, ед. счета								
H ₂ S	87 270	74 340	73 223	102 020	91 701	99 036	108 610	101 242	104 480
COS	16 588	14 320	12 158	21 595	20 663	21 371	24 126	25 067	23 804
CS ₂	2346	2629	—	3890	4543	—	5091	6035	—
CH ₃ SH	16 599	18 603	28 650	22 260	26 029	26 953	25 539	30 232	40 704
C ₂ H ₅ SH	9225	10 423	50 212	13 014	16 271	46 595	15 354	19 900	68 082
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	2975	2409	5744	4126	4169	4960	5097	5359	9260
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	2208	2120	3795	3215	3916	3168	3908	5301	7118
<i>n</i> -C ₄ H ₉ SH	2083	217	221	3245	466	288	4069	682	557

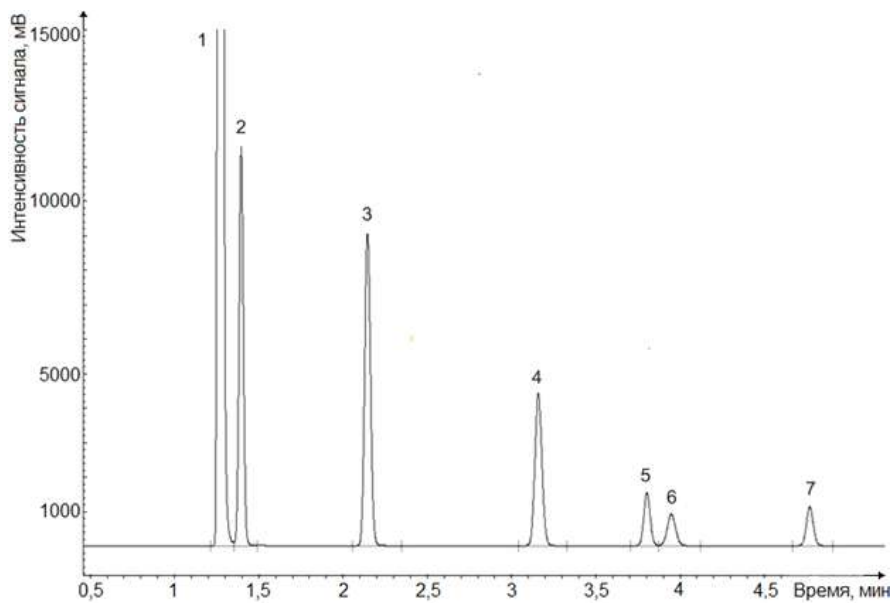


Рис. 3.5

Типовая хроматограмма стандартного образца, полученная на колонке Optima-5:

- 1 — сероводород; 2 — серооксид углерода; 3 — метилмеркаптан;
 4 — этилмеркаптан; 5 — изопропилмеркаптан; 6 — *n*-пропилмеркаптан;
 7 — 1-бутилмеркаптан.

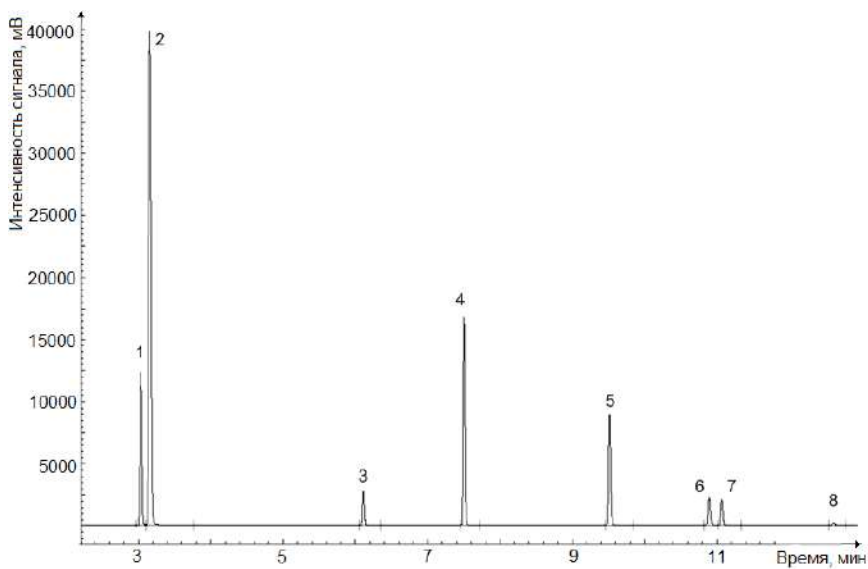


Рис. 3.6

Типовая хроматограмма стандартного образца, полученная на колонке GS-GasPro:

- 1 — серооксид углерода; 2 — сероводород; 3 — сероуглерод;
 4 — метилмеркаптан; 5 — этилмеркаптан; 6 — изопропилмеркаптан;
 7 — *n*-пропилмеркаптан; 8 — 1-бутилмеркаптан.

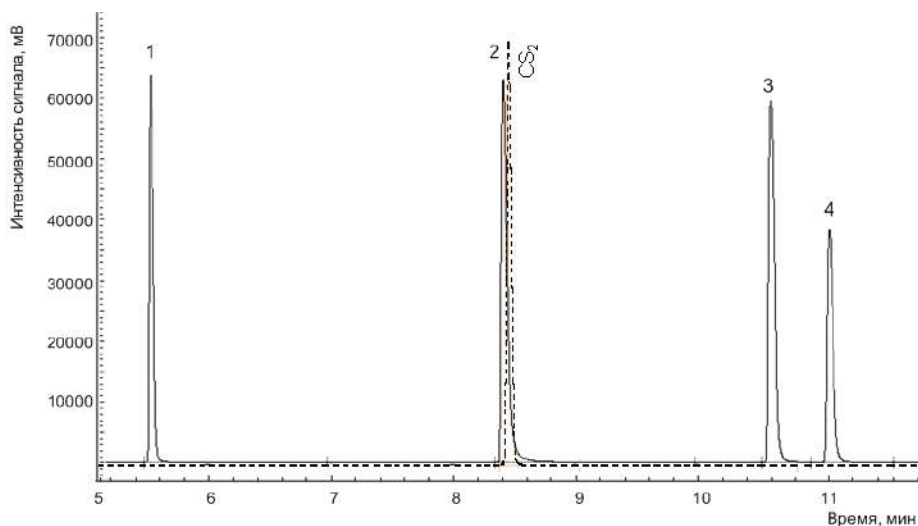


Рис. 3.7

Хроматограммы стандартного образца ССС и раствора сероуглерода в *n*-гексане на колонке HP-Plot Q:

1 — метилмеркаптан; 2 — этилмеркаптан; 3 — изопропилмеркаптан;
4 — *n*-пропилмеркаптан.

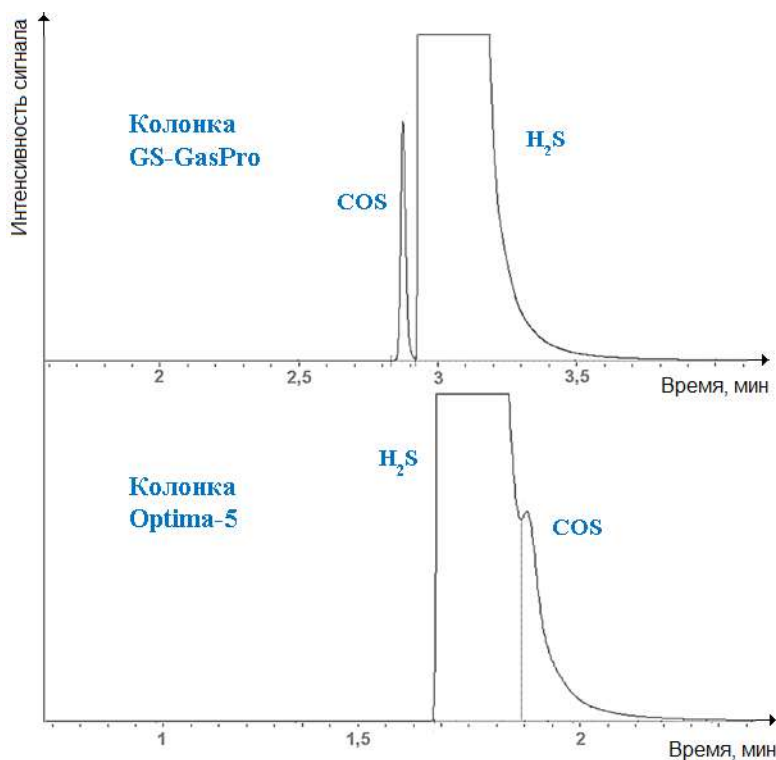


Рис. 3.8

Определение микропримеси серооксида углерода в присутствии сероводорода (до 30 %мол.) в ГС Астраханского газоперерабатывающего завода (ГПЗ)

На основании полученных данных не рекомендуется проводить определение серооксида углерода в присутствии более 0,5 %мол. сероводорода на колонках DB-1, Optima-5 вследствие низкого разрешения их пиков. Для определения примесей серосодержащих соединений в пробах ПНГ и ГС такого типа рекомендована капиллярная колонка GS-GasPro.

3.2.2. ПРОВЕДЕНИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И РАСЧЕТ КОНЦЕНТРАЦИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Градуировку хроматографа и определение массовой доли ССС в пробах ПНГ и ГС проводили в режиме программирования температуры колонки при оптимальных условиях, указанных в таблице 3.6. Концентрацию ССС рассчитывали методом абсолютной градуировки.

Таблица 3.6

Оптимальные условия определения индивидуальных серосодержащих соединений

Параметр	Значение	
Капиллярная колонка	GS-GasPro	DB-1, Optima-5
Тип колонки	PLOT	WCOT
Длина колонки, м	30	30–60
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32	0,32
Толщина неподвижной жидкой фазы, мкм	—	4–5
Детектор	ПФД	
Газ-носитель	Гелий	
Начальная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	60 (2)	30 (1,5)
Скорость нагрева термостата, °С/мин	15–20	15
Конечная температура термостата, °С (время выдерживания, мин)	240 (10)	250 (10)
Температура испарителя, °С	150	150
Температура детектора, °С	250	250
Расход газа-носителя, см ³ /мин	2–5	
Расход водорода, см ³ /мин	120	
Расход воздуха, см ³ /мин	50	
Объем пробы или стандартного образца состава газовых смесей, см ³	0,025–0,7	
Объем градуировочного раствора, мм ³	0,1–1,0	

В начале исследований градуировку хроматографа проводили только с использованием газовых стандартных образцов [205], [241].

При использовании хроматографа, оборудованного краном-дозатором, массу ССС варьировали путем использования нескольких стандартных образцов с разными концентрациями аналитов. При использовании хроматографа, оборудованного испарителем, массу ССС можно варьировать введением в хроматограф разных объемов (0,025–0,7 см³) одного стандартного образца с помощью микрошприца. При перегрузке детектора большими массами ССС (о чем может свидетельствовать появление на хроматограмме пиков с плоскими вершинами или инверсия пиков ССС) объем вводимого стандартного образца необходимо уменьшить. Стандартные образцы вводили в хроматограф до получения воспроизводимых площадей пиков компонентов.

Зависимость площади пика S серосодержащего соединения от его массовой концентрации (при внесении в хроматограф одинаковых объемов различных стандартных образцов) для ПФД является нелинейной и выражается формулой (3.3)

$$S = kY_i^j, \quad (3.3)$$

где S — значение площади пика i -го серосодержащего компонента в стандартном образце, единицы счета; k — коэффициент пропорциональности; Y_i — массовая концентрация определяемого серосодержащего соединения в стандартном образце, мг/м³; j — показатель степени, близкий или равный двум.

При использовании для градуировки хроматографа различных объемов одного стандартного образца формула (3.3) преобразуется в формулу

$$S = km^j, \quad (3.4)$$

где S — значение площади пика i -го серосодержащего компонента в стандартном образце, единицы счета; k — коэффициент пропорциональности; m — масса серосодержащего соединения, нг; j — показатель степени, близкий или равный двум.

Логарифмирование уравнений (3.3), (3.4) приводит к линеаризации степенной зависимости — формула (1.5).

Формула (3.4) является более универсальной по отношению к формуле (3.3), так как ее можно использовать для различных конфигураций хроматографа (введение в хроматограф как одинаковых, так и разных объемов стандартных образцов и анализируемых проб).

После хроматографирования стандартного образца (стандартных образцов) строят линейный градуировочный график в координатах «логарифм площади пика ССС — логарифм массы ССС» [129]. Градуировочный график должен содержать не менее пяти экспериментально полученных точек для разных масс ССС (рис. 3.9). Для расчета концентрации серосодержащего соединения, которое отсутствует в стандартном образце, использовали градуировочную зависимость для ближайшего к нему по составу (соотношение углерод/сера) либо по положению на хроматограмме ССС.

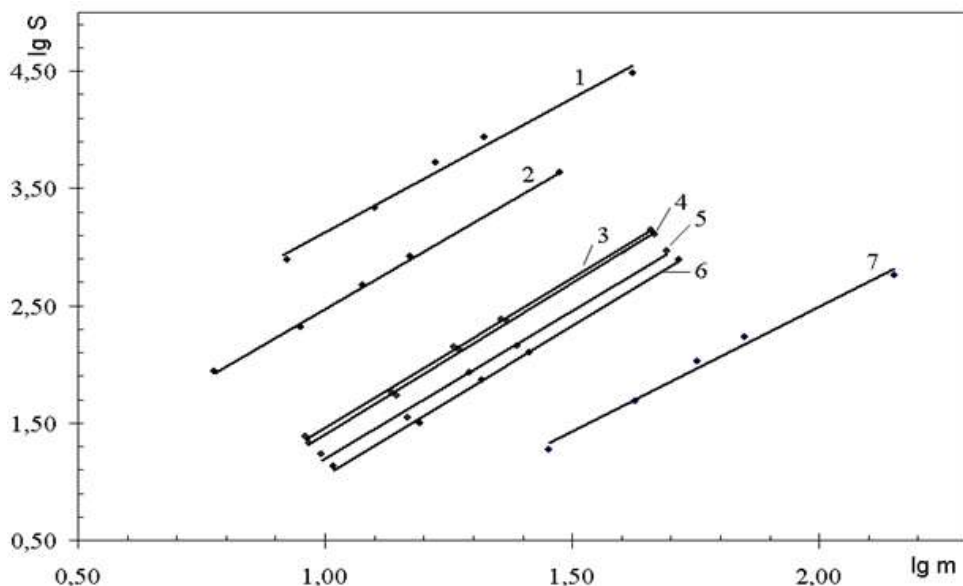


Рис. 3.9

Типовые градуировочные графики для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием газовых стандартных образцов (детектор ПФД):

- 1 — серооксид углерода; 2 — сероводород; 3 — дисульфид углерода;
4 — метилмеркаптан; 5 — этилмеркаптан; 6 — изопропилмеркаптан;
7 — *n*-пропилмеркаптан.

Если хроматограф оборудован испарителем, то возможно проведение градуировки с использованием растворов, содержащих известные концентрации жидких и твердых определяемых ССС. Сначала весовым методом готовят исходный раствор, содержащий смесь индивидуальных ССС с номинальной массовой концентрацией каждого соединения 1000 мкг/см^3 . Градуировочные растворы (номинальной массовой концентрации каждого ССС от 5 до 500 мкг/см^3) получают разбавлением исходного раствора. Для всех растворов применяли смесь толуола с изооктаном (в объемном соотношении 1 : 10) в качестве растворителя. Для построения градуировочных графиков (рис. 3.10) микрошприцем вводят в испаритель прибора по $0,1\text{--}1,0 \text{ мм}^3$ каждого градуировочного раствора и хроматографируют при вышеуказанных условиях (см. табл. 3.6).

Анализируемую пробу можно вводить в лабораторный хроматограф в ручном (газонепроницаемым шприцем) или автоматическом (краном-дозатором) режиме. Если хроматограф оборудован краном-дозатором, пробу ПНГ или ГС, отобранную в пробоотборник, присоединяют к нему через вентиль тонкой регулировки. Открывают вентиль пробоотборника с пробой и, приоткрыв вентиль тонкой регулировки, продувают петлю крана-дозатора и подводящие линии образцом ПНГ или ГС. После завершения продувки перекрывают поток ПНГ или ГС, выжидают $1\text{--}2 \text{ с}$ для выравнивания давления пробы с давлением окружающей среды и переключением дозирующего устройства

вводят образец в хроматограф. Для анализа проб ПНГ или ГС, отобранных в пакет из полимерного материала (тефлона, тедлара), их отбирают из пакета в газовый шприц большого объема (например, 100 см³), из которого дозируют в хроматограф по вышеописанной процедуре. Допускается подключение пакета с пробой к крану-дозатору и последующее поддавливание для ввода пробы в хроматограф.

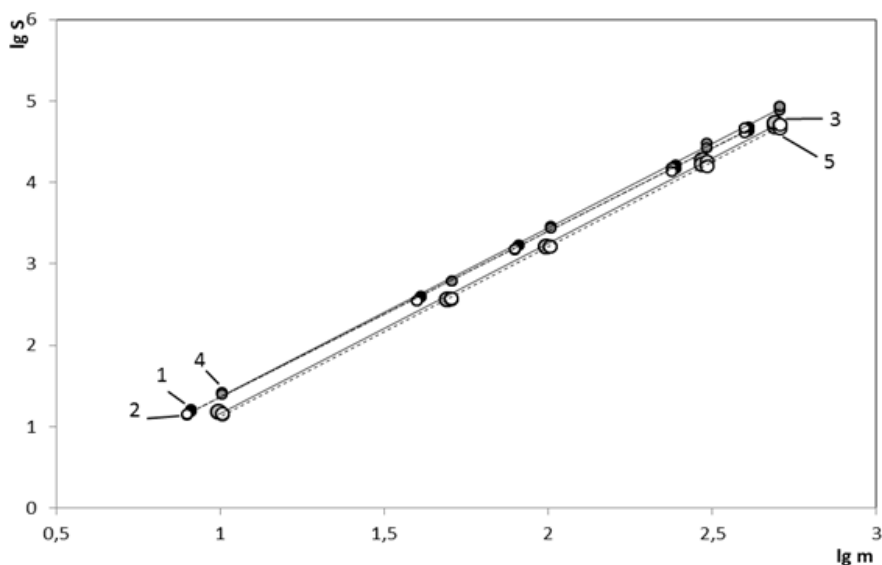


Рис. 3.10

Типовые градуировочные графики для определения серосодержащих соединений, полученные с использованием градуировочных растворов (детектор ПФД):

1 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 2 — диэтилсульфид; 3 — 2-этилтиофен;

4 — тетрагидротиофен; 5 — диэтилдисульфид.

Если хроматограф оборудован испарителем, то для определения массовой концентрации ССС газонепроницаемым шприцем отбирают определенный объем пробы ПНГ или ГС и вводят в хроматограф, повторяя ввод каждой пробы не менее трех раз. Качественную расшифровку пиков ССС проводили по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании стандартных образцов, а также по типовым хроматограммам, приведенным на рисунках 3.11 и 3.12. Относительные времена удерживания для основных компонентов и серосодержащих соединений ПНГ для капиллярной колонки GS-GasPro приведены в таблице 3.7. Массовую концентрацию серосодержащего соединения в ПНГ или ГС Y_i , г/м³ (нг/мм³), вычисляют по формуле

$$Y_i = \frac{10^{\lg m_i}}{10^3 \cdot V}, \quad (3.5)$$

где $\lg m_i$ — значение, полученное по градуировочному графику (логарифм массы m_i , нг, i -го серосодержащего соединения в объеме пробы ПНГ, введенной в хроматограф); V — объем введенной пробы анализируемого газа, см³; 10^3 — коэффициент пересчета см³ в мм³.

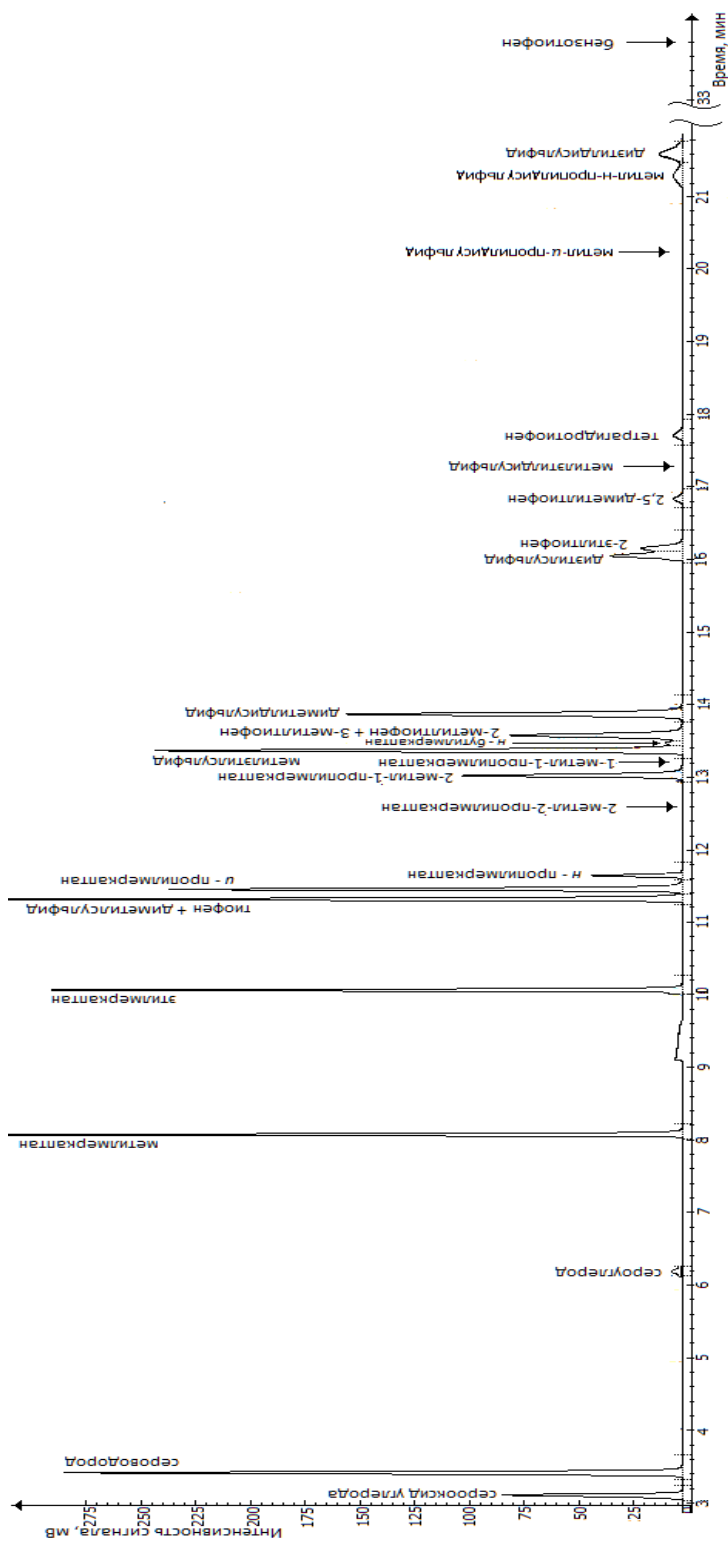


Рис. 3.11
Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в ПНГ, полученная на капиллярной колонке GS-GasPro

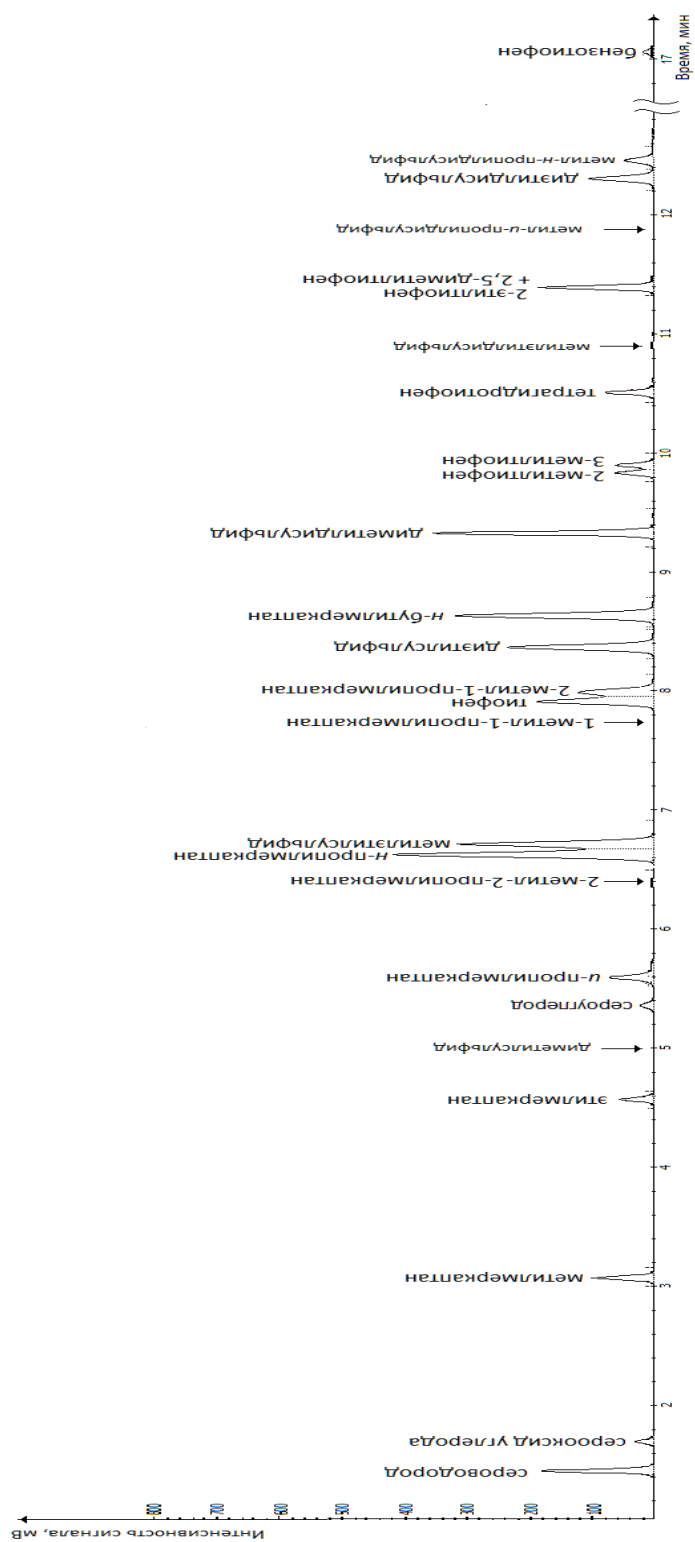


Рис. 3.12

Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в ПНГ, полученная на капиллярной колонке Optima-5

Таблица 3.7

**Относительные времена удерживания основных компонентов ПНГ
на колонке GS-GasPro (длина 30 м, внутренний диаметр 0,32 мм)**

Компонент	Времена удерживания (изопропилмеркаптан 1,00)
Метан	0,14
Этан	0,17
Серооксид углерода	0,27
Сероводород	0,30
Пропан	0,29
Изобутан	0,46
<i>n</i> -Бутан	0,49
Дисульфид углерода (сероуглерод)	0,54
Изопентан	0,66
<i>n</i> -Пентан	0,68
Метилмеркаптан	0,71
Этилмеркаптан	0,88
Тиофен + диметилсульфид	0,99
Изопропилмеркаптан	1,00
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	1,02
2-Метил-2-пропилмеркаптан	1,10
2-Метил-1-пропилмеркаптан (изобутилмеркаптан)	1,14
1-Метил-1-пропилмеркаптан	1,16
Метилэтилсульфид	1,17
<i>n</i> -Бутилмеркаптан	1,18
2-Метилтиофен + 3-метилтиофен	1,19
Диметилдисульфид	1,21
Диэтилсульфид	1,40
2-Этилтиофен	1,41
2,5-Диметилтиофен	1,47
Метилэтилдисульфид	1,51
Тетрагидротиофен (тиофан)	1,55
Метилизопропилдисульфид	1,77
Метил- <i>n</i> -пропилдисульфид	1,86
Диэтилдисульфид	1,88
Бензотиофен	2,95

Массовую долю определяемого серосодержащего соединения в ПНГ или ГС X_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{10^{lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (3.6)$$

где $lg m_i$ — величина, найденная по градуировочной зависимости; V — объем введенной пробы анализируемого газа, приведенный к стандартным условиям, см³; ρ — плотность анализируемого газа, г/см³; 10^9 — коэффициент пересчета граммов в нанограммы.

Плотность анализируемого газа ρ , г/дм³, определяют по его компонентному составу в соответствии с ГОСТ 31369 [242] или измеряют пикнометрическим методом по ГОСТ 17310 [243].

Молярную долю определяемого серосодержащего соединения в ПНГ или ГС C_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$C_{iCCC} = \frac{X_{iCCC} \cdot \rho \cdot 24,04}{M_{iCCC}}, \quad (3.7)$$

где X_{iCCC} — массовая доля серосодержащего соединения, %; ρ — плотность анализируемого газа, г/дм³; 24,04 — объем 1 моля газа при стандартных условиях, дм³/моль; M_{iCCC} — молярные массы индивидуальных ССС, г/моль.

3.2.3. ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПРОБООТБОРНИКА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ ПНГ

Зачастую ошибки, допущенные при отборе проб, вносят основной вклад в суммарную погрешность химического анализа. В отличие от проб природного газа, давление которых может превышать 10 МПа, давление проб ПНГ редко превышает 0,5 МПа. Это обстоятельство существенно осложняет отбор представительных проб ПНГ, в первую очередь предназначенных для определения коррозионно-активных примесей, таких как серосодержащие соединения. Для предотвращения потерь ССС при хранении проб природного газа внутренняя поверхность пробоотборников должна быть изготовлена из инертных материалов (табл. 1.3). Согласно ГОСТ 31370 [26], анализ проб следует проводить не позднее чем через 24 ч после их отбора. Однако это условие часто является практически невыполнимым.

Согласно полученным данным (табл. 3.8), сероводород (и другие ССС) частично либо полностью теряется при отборе проб ПНГ в пробоотборники с относительно реакционноспособной поверхностью из нержавеющей стали. Степень потерь сероводорода зависит от состояния внутренней поверхности пробоотборника, а также от длительности хранения пробы. Поэтому при расчете состава ПНГ за истинное содержание сероводорода принимали значения для пробы, отобранной в пластиковый пакет.

Таблица 3.8

**Результаты определения состава проб попутного нефтяного газа (%мол.),
отобранных на предприятиях ОАО «Оренбургнефть»**

Компонент	Образец 1		Образец 2	
	Пакет	Пробо- отборник	Пакет	Пробо- отборник
Сероводород	0,932	Менее 0,0001	1,284	0,266
Гелий	0,040	0,052	0,038	0,046
Водород	0,005	0,004	0,003	0,005
Азот	11,952	11,098	20,897	20,029
Кислород	0,544	0,038	0,266	0,058
Диоксид углерода	0,916	0,977	0,597	0,647
Метан	41,362	43,190	45,527	46,812
Этан	16,809	17,615	14,304	14,718
Пропан	15,737	16,492	11,512	11,817
Изобутан	2,480	2,457	1,300	1,327
<i>n</i> -Бутан	5,307	5,080	2,546	2,595
Неопентан	0,009	0,008	0,004	0,004
Изопентан	1,354	1,222	0,625	0,657
<i>n</i> -Пентан	1,145	0,940	0,501	0,501
Циклопентан	0,048	0,029	0,019	0,019
Группа С ₆	0,914	0,482	0,380	0,361
Группа С ₇	0,326	0,183	0,137	0,109
Группа С ₈	0,098	0,097	0,048	0,025
Группа С _{9+в}	0,021	0,036	0,012	0,003
Сумма	100,000	100,000	100,000	100,000

Примечание. В таблице приведены данные по составу проб ПНГ без учета содержания органических ССС.

Установлено также, что при хранении пробы в пластиковом пакете содержание кислорода и азота в нем постепенно повышается, а содержание гелия и водорода может быть занижено по сравнению с аналогичными данными для проб, отобранных в металлические ПО (табл. 3.8). Это различие, скорее всего, обусловлено диффузией газов через стенки пакета (фактически пористую мембрану), скорость которой обратно пропорциональна размерам молекул газа. Кроме этого, при отсоединении пакета от газоотборной трубки в него возможно незначительное попадание атмосферного воздуха. Поэтому при расчете состава проб ПНГ, одновременно отобранных в ПО из нержавеющей стали и в пакет, за истинное содержание гелия, водорода, кислорода и азота принимали значения для проб, отобранных в металлический пробоотборник.

Еще одним фактором, который необходимо учитывать при отборе проб низконапорных газов, является объем пробоотборника. Дело в том, что необходимым условием проведения газохроматографического анализа является продувка газовых подводов хроматографа анализируемой пробой. Поэтому чем ниже давление пробы, тем больше должен быть объем пробоотборника, используемого для ее отбора.

Что касается серосодержащих соединений, то практически во всех пробах, помимо сероводорода, обнаружены серооксид углерода, сероуглерод, метил-, этил-, пропил- и бутилмеркаптаны, органические сульфиды (табл. 3.9). Как видно из полученных данных, после доставки проб в лабораторию суммарное содержание ССС в пробоотборнике из нержавеющей стали в 4,2–17,7 раза ниже по сравнению с пакетами из полимерного материала. Причем данные по относительно малоактивному серооксиду углерода для пробоотборников обоих типов практически совпадают. Поэтому для расчета полного состава проб ПНГ использовали данные по концентрациям индивидуальных ССС в пробах, отобранных в пластиковые пакеты.

Таблица 3.9

Результаты определения индивидуальных ССС (ppm) в пробах попутного нефтяного газа, отобранных в тедларовые пакеты и металлические пробоотборники (анализ проб проводили через 4–6 сут после их отбора)

Компонент	Образец 3		Образец 4	
	Пакет	Пробо-отборник	Пакет	Пробо-отборник
Серооксид углерода	1,0	1,2	1,7	2,3
Сероуглерод	4,0	1,5	10	6,0
Метилмеркаптан	15	8,7	23	1,2
Этилмеркаптан	37	7,4	43	1,2
Изопропилмеркаптан	89	20	122	7,7
н-Пропилмеркаптан	20	3,0	28	< 1
2-Метил-2-пропилмеркаптан	67	18	12	< 1
2-Метил-1-пропилмеркаптан	35	7,7	69	< 1
2-Этилтиофен	12	< 1	9,7	< 1
Сумма ССС (кроме H ₂ S)	280	67	318	18

В таблице 3.10 приведены результаты определения индивидуальных ССС в пробах попутного нефтяного газа одного из сибирских месторождений, полученные методом газовой хроматографии и потенциометрического титрования по ГОСТ 22387.2 [24]. Анализ по ГОСТ 22387.2 [24] проводили непосредственно после отбора проб, а методом газовой хроматографии — после их транспортировки в лабораторию в двухвентильных пробоотборниках из титанового сплава ПТ-7М в течение 16 сут.

Таблица 3.10

Результаты определения ССС (ppm) в пробах попутного нефтяного газа

Компонент	Проба 1		Проба 2		Проба 3	
	ГХ	[24]	ГХ	[24]	ГХ	[24]
Сероводород	< 0,1	57,4	< 0,1	18,2	21,5	52,6
Меркаптановая сера*	< 0,1	9,6	< 0,1	< 1	< 0,1	15,8

* При использовании ГХ данный показатель рассчитывали на основании данных по содержанию индивидуальных меркаптанов и значений их молярных масс.

Как видно из таблицы 3.10, занижение данных газохроматографического анализа по сероводороду и меркаптанам для проб 1 и 2 (давление 0,54 и 0,45 МПа соответственно) превысило два порядка величины. Следовательно, за время транспортировки следовые количества сероводорода и меркаптанов в пробах 1 и 2 полностью прореагировали с материалом ПО. Для пробы 3 (давление 3,02 МПа) результаты по сероводороду оказались заниженными в 2,4 раза по сравнению с данными потенциометрического титрования.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что при транспортировке проб природного газа происходит взаимодействие примесей ССС с **активными местами** на внутренней поверхности пробоотборника. То есть высокая коррозионная стойкость применяемых для изготовления пробоотборников металлов (нержавеющая сталь, титановый сплав) предотвращает развитие реакций образования сульфидов в объеме металла, но не на активных местах на его поверхности. В результате **незначительное количество ССС** из отобранных проб всегда необратимо теряется при их транспортировке. При определении примесей ССС в жидких пробах (нестабильный газовый конденсат, сжиженные углеводородные газы) либо в пробах природного газа высокого давления (табл. 3.2) доля потерянных ССС соизмерима с погрешностью анализа и в конечном счете незаметна. Однако при попытке использования этих же пробоотборников для анализа низконапорных газов, содержащих незначительные примеси ССС, последние могут полностью потеряться при транспортировке.

Разумной альтернативой двухвентильным металлическим пробоотборникам применительно к определению примесей ССС в низконапорных газах представляется доставка проб в лабораторию в пакетах, изготовленных из полимерного материала (тефлона, тедлара) (табл. 1.3). В зависимости от взаимного расположения месторождения и химической лаборатории такая доставка может длиться от нескольких часов до двух недель. Между тем, согласно [27], срок хранения отобранных в тедларовые пакеты проб не должен превышать 24 ч.

Для исследования стабильности газовых проб при их хранении в тедларовых пакетах использовали два стандартных образца газовых смесей на основе азота, которые используют для определения серосодержащих примесей

в природном газе. Такой подход позволил изучить поведение при хранении семи ССС, наиболее часто встречающихся в природном газе. Важно, что концентрации определяемых ССС в использованных стандартных образцах различались примерно на порядок (табл. 3.11). Применительно к данному случаю переход от метана в качестве основного компонента анализируемого газа к азоту вряд ли оказывает существенное влияние на поведение примесей ССС при хранении проб.

Стандартные образцы напускали в тедларовые пакеты фирмы SKC (США) объемом 1 л (по два пакета для каждого образца) и анализировали методом газовой хроматографии на протяжении 10 дней. Результаты экспериментов для каждой пары пакетов продемонстрировали хорошую сходимость (усредненные данные приведены на рисунках 3.13, 3.14).

Таблица 3.11

Состав газовых стандартных образцов, ($X_i \pm \Delta$), %масс.

Компонент	СО № 1	СО № 2
COS	0,00251 \pm 0,00018	0,0101 \pm 0,0007
H ₂ S	0,00136 \pm 0,00014	0,0119 \pm 0,0008
CH ₃ SH	0,00180 \pm 0,00013	0,0106 \pm 0,0007
C ₂ H ₅ SH	0,00224 \pm 0,00016	0,0109 \pm 0,0008
<i>i</i> -C ₃ H ₇ SH	0,00291 \pm 0,00020	0,0147 \pm 0,0010
C ₃ H ₇ SH	0,00236 \pm 0,00017	0,0095 \pm 0,0007
1-C ₄ H ₉ SH	0,00290 \pm 0,00020	0,0126 \pm 0,0009
N ₂	Остальное	Остальное

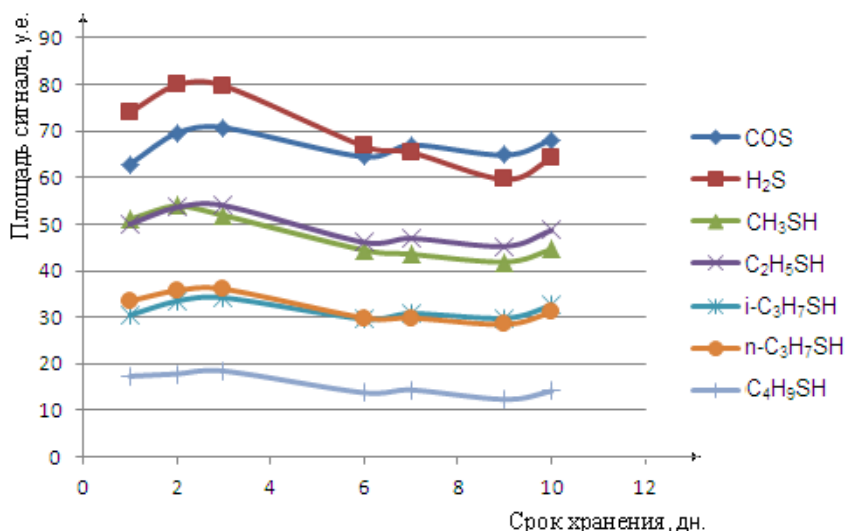


Рис. 3.13

Зависимости площади сигнала индивидуальных ССС в стандартном образце № 1 от срока его хранения в тедларовом пакете

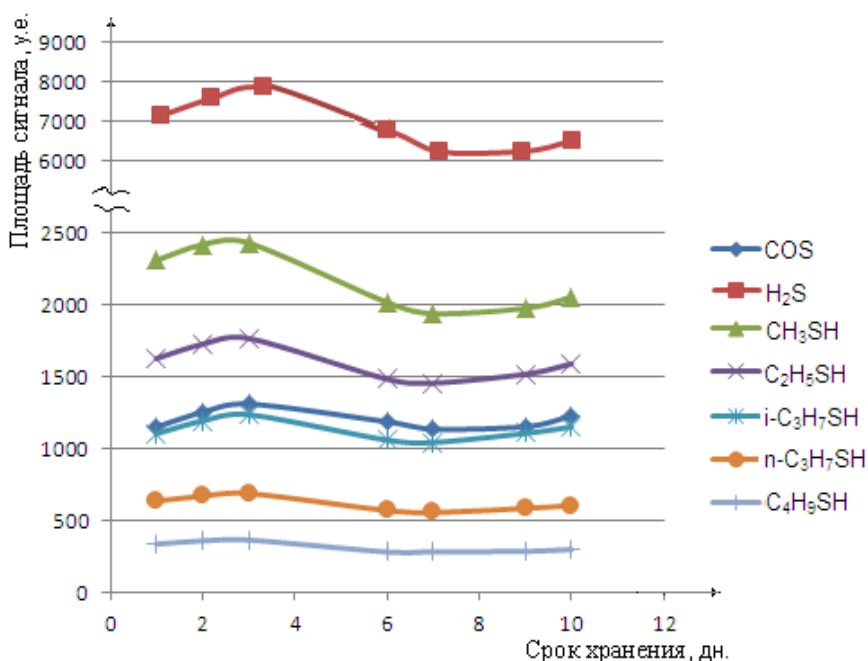


Рис. 3.14

Зависимости площади сигнала индивидуальных ССС в стандартном образце № 2 от срока его хранения в тедларовом пакете

Как видно из полученных данных, первые три дня потерь ССС при хранении проб в тедларовых пакетах не наблюдается (некоторое увеличение сигналов не превышает погрешности измерений). Затем значение площади сигнала ССС постепенно снижается и потери некоторых определяемых компонентов могут достигать к десятому дню 10–15%. Если принять значения площадей сигналов определяемых компонентов для первого дня за 100%, то при хранении образца с более высокими концентрациями ССС (СО № 2) их суммарные потери к концу эксперимента несколько ниже (4%) по сравнению с потерями в образце № 1 (6%). Отличие полученных данных от рекомендаций ASTM D 5504 [27] не хранить отобранные пробы более 24 ч может быть обусловлено разработкой более совершенных материалов для изготовления пакетов за девять лет, прошедших с даты публикации [27].

Основной причиной снижения площадей сигналов может являться адсорбция ССС на активных местах поверхности пакетов. Такие выводы следуют из сопоставления поведения при хранении химически активных соединений (сероводорода, меркаптанов), с одной стороны, и относительно мало-активного серооксида углерода — с другой. Практическое отсутствие потерь серооксида углерода при хранении образцов в течение 10 сут (рис. 3.13, 3.14) свидетельствует о незначительной диффузии ССС в атмосферу через стенки пакетов.

Таким образом, проблема определения примесей индивидуальных ССС в низконапорных природных газах при отсутствии аналитической лаборатории рядом с местом отбора пробы представляет определенные трудности. Как видно из таблицы 3.12, весьма перспективным подходом для отбора проб ПНГ и других низконапорных газов является использование тедларовых пакетов.

Таблица 3.12

**Различные подходы к определению примесей индивидуальных ССС
в низконапорных природных газах**

№ п/п	Решение	Достоинства	Недостатки
1	Отбор проб в пробоотборники поршневого типа (с инертным внутренним покрытием) или в двух-вентильные алюминиевые пробоотборники	Высокая стабильность проб при хранении	Относительно высокая стоимость
2	Анализ проб на месте с помощью переносных газовых хроматографов	При корректном использовании позволяет оперативно получить всю необходимую информацию	Необходимость транспортировки хрупкого дорогостоящего оборудования. Отсутствие соответствующих нормативных документов
3	Отбор проб в тедларовые пакеты	Невысокая стоимость, простота и удобство в обращении	Возможны различия в свойствах пакетов различных фирм

3.2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ ГАЗА СЕПАРАЦИИ И ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Разработанную методику использовали для определения сероводорода и примесей других ССС в образцах ПНГ нефтедобывающих объектов Оренбургской области, газа сепарации Астраханского и Оренбургского ГКМ. Полученные данные использованы для расчета полного состава анализируемых проб (табл. 3.13).

Как видно из представленных данных, разработанная методика обеспечивает определение примесей ССС в присутствии высоких содержаний сероводорода (примерно 24 %мол. для газа сепарации Астраханского ГКМ). Вторым по концентрации ССС после сероводорода в проанализированном образце газа сепарации Астраханского ГКМ является серооксид углерода. Газ сепарации Оренбургского ГКМ не отличается высоким содержанием серооксида углерода, зато суммарное содержание меркаптанов в нем примерно в

три раза превышает аналогичный показатель для газа сепарации Астраханского ГКМ. Кроме этого, в газе сепарации Оренбургского ГКМ обнаружены органические сульфиды и производные тиофена. В пробах ПНГ основную долю органических ССС составляют меркаптаны.

Полученные в рамках работы результаты взяты за основу при проектировании узлов подготовки и глубокой переработки ПНГ на нефтедобывающих объектах ОАО «Оренбургнефть» ТНК-ВР. В настоящее время на Покровском месторождении завершён монтаж установки комплексной подготовки газа мощностью 450 млн м³/год, пяти газопроводов и двух газокompрессорных станций. В результате переработки ПНГ планируется получать сухой отбензиненный газ, СУГ (пропан, бутан и их смеси), а также газовый бензин. Необходимо отметить, что полученные нами данные были использованы также при проектировании узлов, позволяющих очистить товарную продукцию от ССС до требований, предъявляемых соответствующими нормативными документами.

Разработанные в химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ» методики определения детального компонентного состава ПНГ и ГС аттестованы в установленном порядке ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ВНИИМС) и положены в основу Р Газпром 5.9 [241], СТО Газпром 5.36 [127] и ГОСТ Р 57975.2 [244].

Результаты определения состава проб ПНГ и газа сепарации

Компонент	Попутный нефтяной газ (ОАО «Оренбургнефть»)						Газ сепарации	
	Покровская УПН, ГКС Покровка, 1-я ступень сепарации	Покровская УПН, ГКС Покровка, 2-я ступень сепарации	С газопровода Сорочинско- Никольская УПСВ — Покровская ГКС	С газопровода Ольховская ДНС — Покровская ГКС	Кодяковская УПСВ, 1-я ступень сепарации	ДНС Горная, 1-я ступень сепарации	Астрахан- ское ГКС	Оренбург- ское ГКС
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сероводород	1,75	3,54	1,92	< 0,0001	1,35	4,34	24,09	1,94
Гелий	0,031	0,007	0,049	0,110	0,053	0,045	0,023	0,042
Водород	0,000	0,003	0,000	0,000	0,000	0,003	0,062	0,006
Кислород	0,011	0,009	0,050	0,177	0,065	0,008	<0,001	<0,001
Азот	11,01	1,85	13,23	2,25	6,96	14,15	1,80	4,58
Диоксид углерода	0,82	0,59	0,66	0,64	0,98	1,34	13,96	1,71
Метан	40,40	12,89	50,36	75,60	44,32	30,36	56,36	84,92
Этан	21,95	21,83	15,69	13,60	17,91	19,89	2,14	3,82
Пропан	16,45	36,11	11,91	5,28	15,81	20,14	0,78	1,58
Изобутан	1,46	4,94	1,43	0,52	2,65	1,76	0,12	0,29
n-Бутан	3,64	11,45	2,77	1,17	5,61	4,69	0,23	0,52
Неопентан	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
Изопентан	0,79	2,66	0,70	0,24	1,47	1,11	0,06	0,17
n-Пентан	0,80	2,29	0,58	0,23	1,29	1,02	0,06	0,14
Циклопентан	0,031	0,074	0,023	0,008	0,054	0,037	0,003	0,005
Группа C ₆	0,599	1,36	0,412	0,123	0,963	0,774	0,059	0,129
Группа C ₇	0,187	0,284	0,149	0,037	0,342	0,235	0,024	0,036

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Группа C ₈	0,054	0,036	0,053	0,012	0,105	0,061	0,012	0,007
Группа C ₉	0,011	0,002	0,013	0,001	0,024	0,017	0,005	0,002
Сумма ССС (кроме H ₂ S)	0,022	0,060	0,016	0,001	0,030	0,024	0,220	0,108
в том числе:								
Серооксид углерода	0,0001	0,0002	0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0003	0,1726	0,0028
Сероуглерод	0,0002	0,0007	< 0,0001	0,0001	0,0003	0,0011	< 0,0001	0,0004
Метилмеркаптан	0,0015	0,0038	0,0014	< 0,0001	0,0026	0,0026	0,0350	0,0311
Этилмеркаптан	0,0033	0,0100	0,0026	< 0,0001	0,0062	0,0026	0,0075	0,0352
Диметилсульфид	0,0003	0,0041	< 0,0001	0,0004	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0071
Изопропилмеркаптан	0,0082	0,0216	0,0070	< 0,0001	0,0097	0,0084	0,0028	0,0212
n-Пропилмеркаптан	0,0021	0,0034	0,0011	< 0,0001	0,0021	0,0006	0,0011	0,0028
2-Метил-2-пропилмеркаптан	0,0010	0,0027	< 0,0001	< 0,0001	0,0014	< 0,0001	< 0,0001	0,0012
2-Метил-1-пропилмеркаптан	0,0041	0,0084	0,0033	< 0,0001	0,0047	0,0072	< 0,0001	< 0,0001
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,0002	0,0012	0,0000	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0011	0,0047
1-Бутилмеркаптан	0,0003	0,0014	< 0,0001	< 0,0001	0,0012	< 0,0001	< 0,0001	0,0004
Диметилдисульфид	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Диэтилсульфид	0,0004	0,0014	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0005
2-Этилтиофен	0,0004	0,0013	< 0,0001	< 0,0001	0,0016	< 0,0001	< 0,0001	0,0005
2,5-Диметилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0007
Тетрагидротиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0004	< 0,0001	0,0016	< 0,0001	< 0,0001

Глава 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ РАЗГАЗИРОВАНИЕМ ПРОБЫ

Как было указано в главе 1, анализ проб НГК с их предварительным разгазированием в настоящее время является наиболее распространенным подходом. Разработанный более 30 лет назад [13] этот подход в течение длительного времени был одной из «рабочих лошадок» газоконденсатных исследований. Однако за прошедшее время требования к информативности и точности получаемых данных существенно выросли. Основными недостатками проведения анализа проб НГК, согласно [13], являются следующие:

- 1) контакт газа дегазации с водным раствором, приводящий к частичным потерям кислых компонентов;
- 2) определение сероводорода и суммы меркаптанов трудоемкими и морально устаревшими методами «мокрой» химии;
- 3) определение тяжелых углеводородов в виде суммы $C_{6+В}$.

На последнем ограничении необходимо остановиться более подробно. Согласно действующим нормативным документам, к НГК относятся также нефтегазоконденсатные смеси с весьма высоким содержанием нефти. Например, согласно [245], содержание углеводородов $C_{5+В}$ в такой смеси Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения должно быть не менее 65 %масс. Очевидно, что применительно к переработке УВС рассмотрение относительно легкого пентана ($t_{кип} = 36,1^{\circ}C$) и углеводородов $C_{30}-C_{44}$ ($t_{кип}$ до $540^{\circ}C$) в виде одной группы $C_{5+В}$ практически неинформативно.

Современные подходы к переработке смесового сырья (НГК, его смесей с нефтью) должны гарантировать полноту отбора целевых фракций, четкость разделения фракций при значительных колебаниях состава сырья, качественную очистку получаемых продуктов от нежелательных примесей. Для успешного решения этих задач, в частности, необходимо:

- 1) разработать методику определения детального (фракционного) состава НГК взамен определения тяжелых углеводородов в виде суммы $C_{6+В}$;

2) разработать методику определения примесей индивидуальных ССС взамен определения сероводорода и суммы меркаптанов;

3) разработать современную методику определения метанола.

Среди ключевых требований, предъявляемых к разрабатываемым методикам анализа, — их соответствие мировому уровню, реализация на доступном оборудовании, а также унификация однотипных методик анализа между собой.

4.1. РАЗГАЗИРОВАНИЕ ПРОБ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Основные принципы разгазирования проб НГК рассмотрены в главе 1. В настоящей работе мы использовали наиболее распространенное разгазирование при переменных давлении и температуре. Для исключения потерь кислых компонентов (диоксида углерода, сероводорода и меркаптанов) газ дегазации собирали не в газометр (рис. 1.12), а в пластиковые (тедларовые) пакеты типа Gaspack. Определение сероводорода, а также индивидуальных ССС в собранном в пакет ГД методом газовой хроматографии описано ниже. Это позволило отказаться от использования поглотительных склянок для улавливания сероводорода и меркаптанов при их определении согласно [24].

Определение метанола в НГК проводят в несколько этапов в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 4.1.

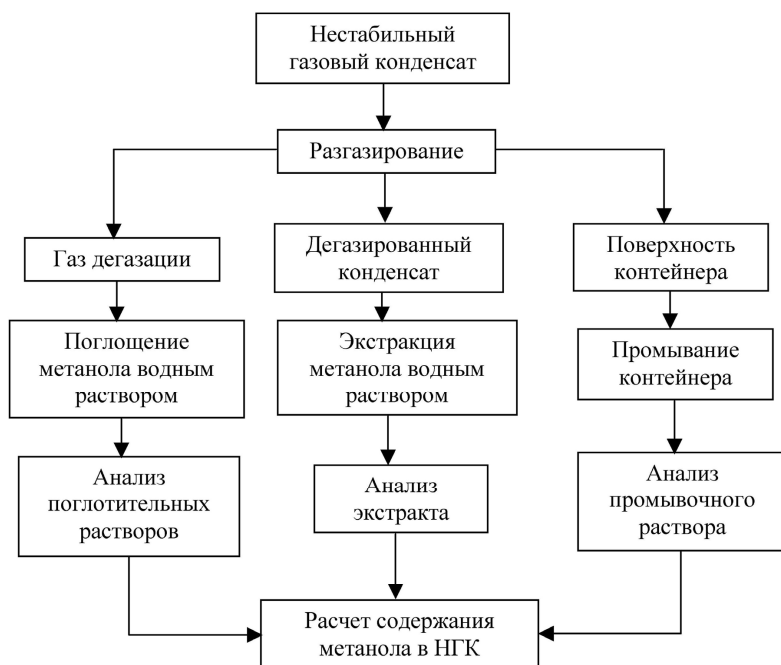


Рис. 4.1

Блок-схема определения метанола в пробах НГК

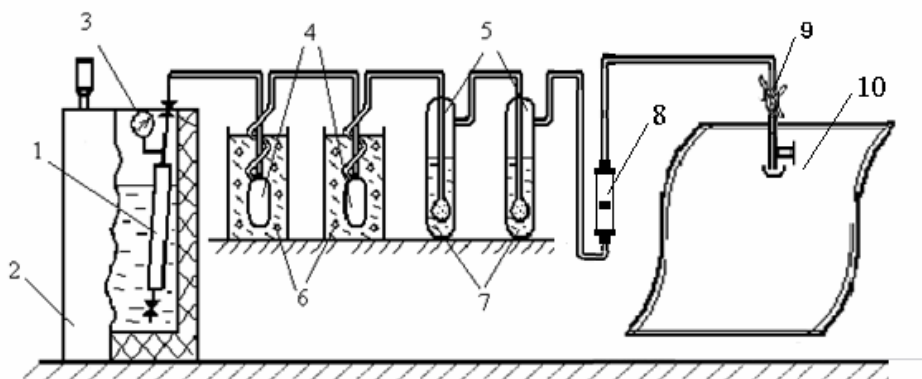


Рис. 4.2

Установка для разгазирования НГК и концентрирования метанола из газа дегазации:
 1 — контейнер с пробой НГК; 2 — термостат (водяная баня); 3 — манометр;
 4 — ловушки; 5 — поглотительные склянки; 6 — химический стакан, заполненный охлаждающей смесью; 7 — вода или водный раствор сульфата натрия; 8 — ротаметр;
 9 — трехходовой стеклянный кран;
 10 — пакет для сбора газов типа Gaspack.

При проведении разгазирования проб НГК метанол улавливают из газа дегазации с помощью поглотительных склянок, заполненных водой или раствором сульфата натрия (рис. 4.2). Из ДК метанол также экстрагируют водой или раствором сульфата натрия. Так как в процессе транспортировки и хранения пробы НГК часть метанола может адсорбироваться на поверхности металлического ПО, после слива пробы пробоотборник промывают раствором сульфата натрия. Метанол определяют в полученных концентратах методом газовой хроматографии.

4.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ГАЗА ДЕГАЗАЦИИ

4.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ C_1 – C_{8+V} И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Основным российским стандартом, посвященным определению химического состава ГПП, является ГОСТ 31371.7 [61]. Главное ограничение его области применения — молярная доля метана в анализируемой пробе должна быть выше 40%, а сумма углеводородов C_{6+V} не должна превышать 1,5 %мол. (табл. 4.1). Между тем ГД намного «жирнее» по сравнению с ГПП (табл. 4.1). Содержание метана в ГД Астраханского ГПЗ составляет порядка 11 %мол., в то время как молярная доля суммы углеводородов C_{6+V} может превышать 4%. Концентрации углеводородов C_3 – C_5 в ГД в несколько раз могут превышать

верхние границы диапазонов, определяемых согласно ГОСТ 31371.7 [61]. Анализ газа дегазации Астраханского и Оренбургского месторождений дополнительно осложняется высоким содержанием в них ССС. Так, газ дегазации проб НГК Астраханского ГKM может содержать до 70 %мол. сероводорода (около 75 000 мг/м³) и до 600 мг/м³ меркаптанов.

Установлено, что разработанные нами подходы по определению углеводородов C₁–C_{8+в} и неорганических газов в газе сепарации и попутном нефтяном газе (см. гл. 3) обеспечивают также определение вышеуказанных компонентов в газе дегазации НГК. Условия градуировки и хроматографического определения компонентного состава газа дегазации — в соответствии с таблицей 3.1. Градуировку хроматографа проводят по стандартным образцам, близким по составу к газу дегазации. Типовая хроматограмма газа дегазации приведена на рисунке 4.3. Возможен анализ газа дегазации при использовании хроматографа, оборудованного только ДТП, однако при этом снижается чувствительность определения углеводородов тяжелее пентанов.

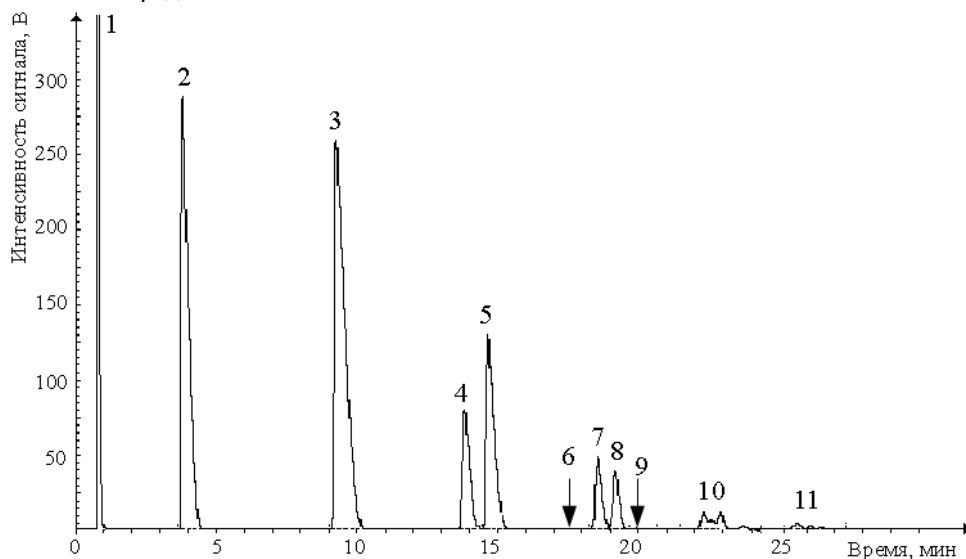
Таблица 4.1

Диапазоны концентраций компонентов ГПЗ, определяемых согласно ГОСТ 31371.7 [61], и типовые составы газа дегазации

Компонент	Определяемый диапазон концентраций по [61], %мол.	Состав типового газа дегазации, %мол.		
		Уренгойское ГПУ, УКПГ-11	Оренбургское ГПУ, УКПГ-1	Астраханский ГПЗ
1	2	3	4	5
Метан	40–99,97	28,34	34,91	11,51
Этан	0,001–15	16,79	13,22	2,78
Пропан	0,001–6,0	27,85	18,18	2,48
<i>i</i> -Бутан	0,001–4,0	9,30	4,27	0,52
<i>n</i> -Бутан	0,001–4,0	11,06	9,46	1,11
<i>i</i> -Пентан	0,001–2,0	2,85	3,55	0,39
<i>n</i> -Пентан	0,001–2,0	2,02	3,12	0,36
Неопентан	0,0005–0,05	0,11	0,05	0,01
Циклопентан	Не определяют	0,13	0,13	0,02
Гексаны	0,001–1,0	1,14	3,20	0,39
Гептаны	0,001–0,25	0,18	0,91	0,16
Октаны	0,001–0,05	0,02	0,13	
Нонаны	Не определяют	< 0,001	0,020	< 0,001
Бензол	0,001–0,05	*	*	*
Толуол	0,001–0,05	*	*	*
Диоксид углерода	0,005–10,00	0,21	0,80	9,64
Гелий	0,001–0,5	< 0,005	< 0,005	< 0,005

1	2	3	4	5
Водород	0,001–0,5	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Кислород	0,005–2,0	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Азот	0,005–15	< 0,005	< 0,005	0,420
Сероводород	Не определяют	< 0,005	8,05	70,21
C _{6+в}	Не должно превышать 1,5%	1,34	4,26	0,55

* Не определено.

**Рис. 4.3**

Типовая хроматограмма газа дегазации на колонке с Hayesep R (детектор — ПИД):

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — *i*-бутан; 5 — *n*-бутан; 6 — неопентан;
 7 — *i*-пентан; 8 — *n*-пентан; 9 — циклопентан; 10 — группа углеводородов C₆;
 11 — группа углеводородов C₇.

Как видно из таблицы 4.2, приведенный метод позволяет одновременно определять в газе дегазации высокие содержания сероводорода (до 70 %мол.) и тяжелых углеводородов C₅₊ (1,3–7,9 %мол.).

Разработанная методика определения углеводородов C₁–C_{8+в} и неорганических газов в газе дегазации полностью соответствует современным требованиям, в том числе по своим метрологическим характеристикам. Методика определения высоких концентраций сероводорода методом газовой хроматографии по своим показателям существенно превосходит возможности существующих химических методов анализа. Сведение к минимуму числа выполняемых операций приводит к существенному снижению как трудоемкости анализа, так и погрешности определения.

Типовые составы газа дегазации (%мол.), полученного при разгазировании НГК и НГКС дочерних обществ ПАО «Газпром»

Компонент	НГК Ачимовский, входной на УПКТ	НГК Уренгойского ГПУ (УКПГ-2В)	НГК Уренгойского ГПУ (УКПГ-5В)	НГКС Сургут- ского ЗСК	НГК Западно- Таркоса- линского ГKM	НГК Астрахан- ского ГKM	НГК Карачаг- накского ГKM	НГК Оренбург- ского ГKM
CH ₄	21,28	28,01	43,71	3,71	0,39	12,03	17,30	24,98
C ₂ H ₆	26,68	26,21	16,65	9,32	8,81	2,69	18,18	12,85
C ₃ H ₈	34,14	24,25	22,46	50,04	52,11	2,88	22,73	17,75
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7,26	7,16	6,52	15,31	14,155	0,51	4,47	4,00
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7,11	8,27	7,19	16,09	19,1	1,09	8,83	8,88
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1,26	2,53	1,47	2,62	2,59	0,38	2,49	3,76
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,83	1,86	0,97	1,78	1,76	0,36	1,86	2,41
Группа C ₆	0,45	1,22	0,66	0,84	0,37	0,34	1,22	1,35
Группа C ₇	0,14	0,23	0,11	0,039	0,04	0,21	0,19	0,25
Группа C ₈	0,02	0,03	0,015	< 0,010	< 0,010	< 0,010	0,02	0,09
N ₂	0,00	0	0,085	< 0,005	< 0,005	0,60	< 0,005	< 0,010
CO ₂	0,80	0,22	0,15	0,25	0,69	9,82	6,77	1,67
H ₂ S	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	69,09	15	22,00
He	< 0,005	0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,04	0,008
Сумма	100,00	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00	100
C ₅ +B	2,70	5,87	3,22	5,28	4,76	1,29	5,80	7,87
C ₆ +B	0,61	1,48	0,79	0,88	0,41	0,55	1,44	1,69

4.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Определение ССС в газе дегазации проводят с использованием ПФД и капиллярной колонки GS-GasPro при условиях, приведенных в таблице 3.6. Другими словами, мы использовали такой же подход, который ранее был рассмотрен применительно к определению примесей индивидуальных ССС в газе сепарации и попутном нефтяном газе (см. главу 3).

Путем ввода в хроматограф различных объемов проб высокосернистого ГД (0,025–0,50 см³) установлено, что максимальное значение концентрации сероводорода, определяемое с помощью ПФД, составляет 0,12 %масс. (при более высоких концентрациях сероводорода наблюдается перегрузка детектора). Поэтому содержание сероводорода в газе дегазации при его концентрации выше 0,12 %масс. определяют методом газоадсорбционной хроматографии на насадочной хроматографической колонке с использованием ДТП (см. выше). Экспериментально доказано, что данный подход обеспечивает надежное определение до 70 %мол. сероводорода в газе дегазации. Остальные ССС можно определять с помощью ПФД даже в тех случаях, когда их концентрации в газе дегазации превышают 0,12 %масс. Дело в том, что содержание сероводорода 0,12 %масс. в пересчете на атомарную серу (которая и вызывает отклик ПФД) равно 0,11 %масс. Для этилмеркаптана и серооксида углерода (в качестве примеров) аналогичный расчет дает значение 0,062 и 0,064 %масс. Поэтому для ССС тяжелее сероводорода область линейности градуировочного графика для ПФД расширяется.

Типовая хроматограмма газа дегазации пробы НГК Астраханского газоконденсатного месторождения приведена на рисунке 4.4.

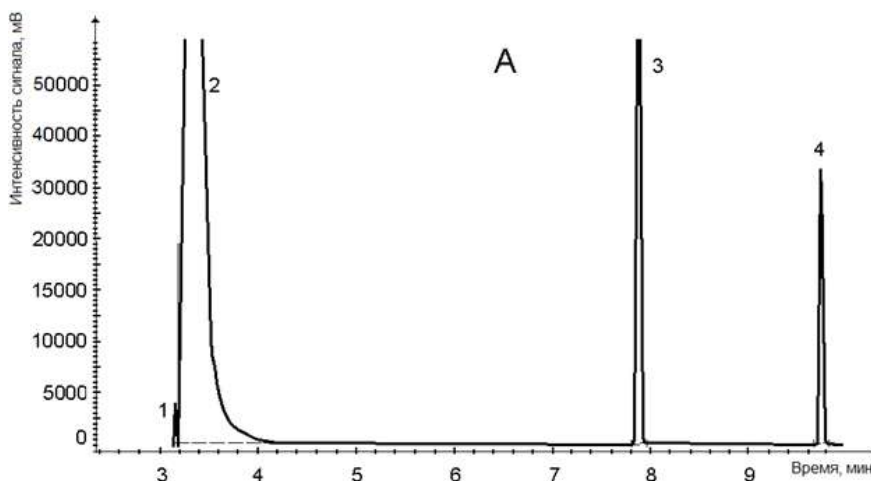


Рис. 4.4 (начало)

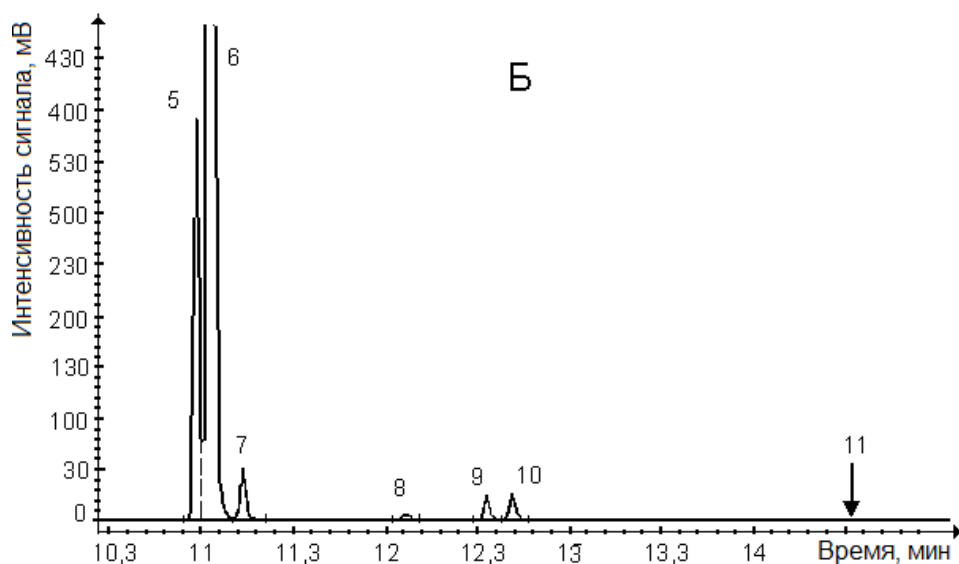


Рис. 4.4 (окончание)

Типовая хроматограмма газа дегазации с использованием ПФД
(условно разделена на 2 участка):

- 1 — серооксид углерода; 2 — сероводород; 3 — метилмеркаптан;
4 — этилмеркаптан; 5 — диметилсульфид; 6 — *и*-пропилмеркаптан;
7 — *н*-пропилмеркаптан; 8 — 2-метил-2-пропилмеркаптан;
9 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 10 — 1-метил-1-пропилмеркаптан;
11 — тетрагидротиофен.

Качественную расшифровку пиков ССС проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании стандартных образцов, а также по типовым хроматограммам. Массовую долю определяемого серосодержащего соединения в газе дегазации вычисляют по формуле (1.5).

Типовые составы серосодержащего газа дегазации приведены в таблице 4.3. Как видно из приведенных данных, основным ССС (за исключением сероводорода), содержащимся в газе дегазации Астраханского НГК, является серооксид углерода, содержание которого находится на уровне 0,42 %масс. В газе дегазации Карачаганакского и Оренбургского ГКМ преобладающим компонентом после сероводорода является этилмеркаптан, содержание которого находится на уровне 0,27 и 0,87 %масс. соответственно.

Необходимо подчеркнуть, что набор статистических данных по содержаниям ССС для каждого образца НГК вряд ли возможен как в связи со спецификой самих образцов, так и со спецификой применяемых методов анализа. При проведении разгазирования проба НГК, отобранная в типовой двухвентильный пробоотборник (ПГО-100 или ПГО-400), разгазирруется полностью. При последующем анализе полученных ГД и ДК набор статистических данных возможен, однако при этом не будут учитываться погрешности процедур пробоотбора и

разгазирования. Число пробоотборников, в которые отбирается один и тот же образец, лимитируется в первую очередь длительностью и трудоемкостью анализа (анализ пробы из одного пробоотборника занимает минимум один рабочий день). Поэтому набор статистических данных проводится только при проведении метрологической аттестации метода (на примере нескольких проб). Установлено, что погрешность определения ССС в газе дегазации разработанным методом не превышает 12 %отн. в диапазоне определяемых концентраций 130–2580 ppm.

При определении меркаптановой серы в газах по ГОСТ 22387.2 [24] перед проведением йодометрического титрования меркаптаны поглощают щелочным раствором хлорида кадмия. Нами установлено, что степень перевода серооксида углерода в раствор хлорида кадмия равна всего 6,7%, т. е. серооксид углерода по [24] практически не определяется. Перевод меркаптанов в раствор также не является количественным (степень поглощения уменьшается по мере снижения их реакционной способности — от 99,1% для метилмеркаптана до 71–85% для бутилмеркаптанов).

Таблица 4.3

Результаты определения индивидуальных ССС (ppm) в газе дегазации проб НГК

Компонент	НГК Карачага- накского ГКМ (на ОГПЗ)	НГК Оренбург- ского ГКМ (на ОГПЗ)	НГК с У-271 АГПЗ	НГК Оренбург- ского ГПУ
1	2	3	4	5
Сероводород*	144 000 (14,4 %масс.)	212 000 (21,2 %масс.)	710 000 (71,0 %масс.)	72 400 (7,24 %масс.)
COS	1600	852	4210	31
CS ₂	4	7	18	38
CH ₃ SH	1590	6070	2150	3610
C ₂ H ₅ SH	2660	8660	397	7870
Диметилсульфид	93	1950	9	< 2
<i>и</i> -C ₃ H ₇ SH	1130	4680	109	9360
<i>н</i> -C ₃ H ₇ SH	134	408	33	1210
2-метил-2-пропилмеркаптан	48	242	10	362
2-метил-1-пропилмеркаптан	6	708	< 2	55
1-метил-1-пропилмеркаптан	182	876	20	2750
1-бутилмеркаптан	14	52	5	132
Диметилдисульфид	51	85	< 2	433
Диэтилсульфид	11	52	< 2	78

1	2	3	4	5
2-этилтиофен	10	150	< 2	198
2,5-диметилтиофен	9	97	< 2	410
Тетрагидротиофен	< 2	< 2	< 2	274
Диэтилдисульфид	7	< 2	< 2	< 2
Сумма неидентифицированных ССС	47	< 2	< 2	< 2
Сумма ССС**	7600	24900	6960	26 800

* Определение с использованием ДТП.

** Сумма идентифицированных ССС, за исключением сероводорода.

Следовательно, получаемые согласно [24] данные по сумме ССС в газе дегазации и далее в НГК являются систематически заниженными. Это может приводить к недооценке выбросов диоксида серы в атмосферу при использовании продуктов переработки НГК в качестве топлива. При использовании продуктов переработки НГК в газохимии неучтенные ССС приводят к ускоренному отравлению катализаторов.

4.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА

Применяемые в настоящее время методики определения метанола в природном газе и НГК классическими химическими методами не удовлетворяют современным требованиям (см. гл. 1). Нами разработана газохроматографическая методика определения метанола в природном газе в диапазоне концентраций 1–200 мг/м³ [246]. Сущность метода заключается в предварительном концентрировании метанола из ГГП в поглотительных склянках с водно-солевым раствором, который затем анализируют методом газовой хроматографии. Аналогичный подход использован при определении метанола в газе дегазации НГК.

При проведении разгазирования пробы НГК газ дегазации пропускают через ловушки, содержащие по 15–20 мл водного солевого раствора или воды (рис. 4.2). Полученные концентраты объединяют и анализируют методом газовой хроматографии. Используют газовый хроматограф, оснащенный подогреваемым (до 150°C) шестиходовым краном для обратной продувки предколонки и ПИД. Хроматографирование полученного концентрата проводят на колонках из нержавеющей стали либо стекла длиной 0,3 и 2,0 м, внутренним диаметром 2–3 мм (предколонка и основная аналитическая колонка). Используют полимерные сорбенты: Hayesep Q, Porapak QS фракции 0,15–0,18 мм (80–100 меш) или полисорб-1 фракции 0,25–0,50 мм.

Расчет содержания метанола проводят методом абсолютной градуировки. Для получения градуировочных растворов используют ГСО № 8461-2003 (кон-

центрация 1000 мкг/см³) или готовят водный раствор с концентрацией метанола приблизительно 500 мкг/см³. Далее путем их разбавления готовят пять градуировочных растворов с концентрацией метанола 5–200 мг/дм³ (рис. 4.5). Градуировку хроматографа и анализ водных концентратов проводят при условиях, указанных в таблице 4.4.

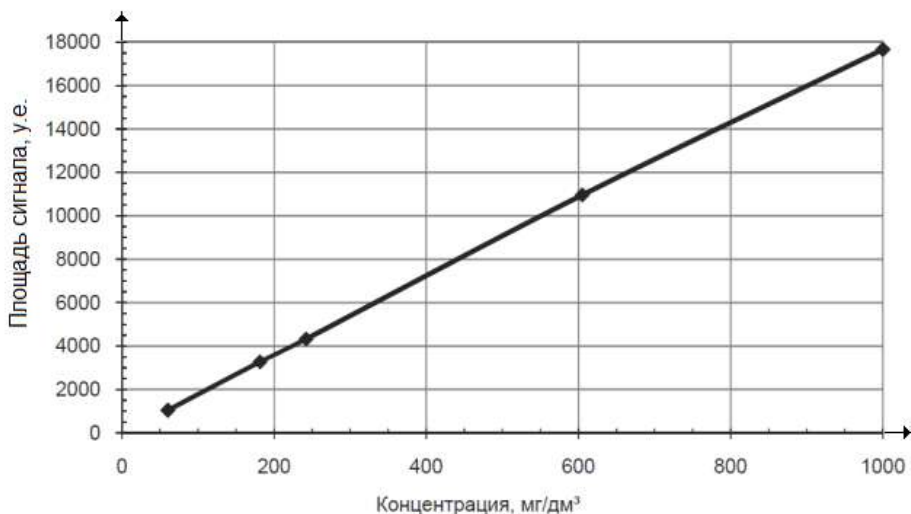


Рис. 4.5

Градуировочная зависимость для метанола

Таблица 4.4

Условия определения метанола в водном концентрате

Параметр	Значение
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	30
Начальная температура термостата колонок, °C (время выдержки, мин)	140 (5)
Скорость нагрева термостата колонок, °C/мин	15–25
Конечная температура колонки, °C (время выдержки, мин)	200–210 (10)
Температура испарителя, °C	200
Температура детектора, °C	250
Время обратной продувки предколонки, мин	4–6
Объем водного экстракта, мм ³	2

На полученных хроматограммах (рис. 4.6) определяют площадь пика метанола и вычисляют его концентрацию в поглотительном растворе $Y_{\text{ПР}}$, мг/дм³, по формуле

$$Y_{\text{ПР}} = K^{\text{град}} \cdot S, \quad (4.1)$$

где $K^{\text{град}}$ — градуировочный коэффициент метанола, мг/(дм³·единицы счета); S — площадь пика метанола, единицы счета.

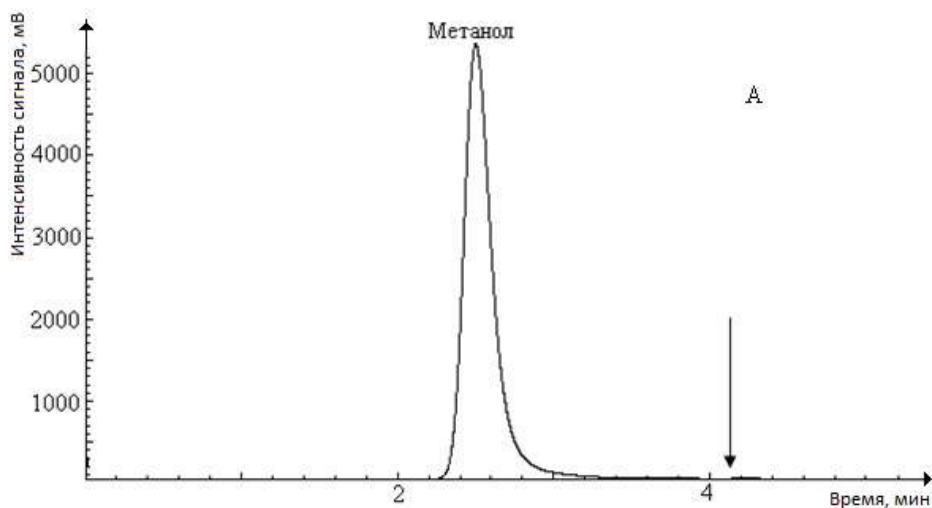


Рис. 4.6

Типовая хроматограмма поглотительного раствора (3,2 мг/см³ метанола); стрелкой указан момент включения крана обратной продувки

Массовую концентрацию метанола в газе дегазации $Y_{\text{CH}_3\text{OH}}$, мг/дм³, вычисляют по формуле

$$Y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{Y_{\text{ПР}} \cdot V}{V_{\text{ГД}} \cdot K \cdot 1000}, \quad (4.2)$$

где $Y_{\text{ПР}}$ — концентрация метанола в поглотительном растворе, мг/дм³, определенная по формуле (4.1); V — суммарный объем воды, внесенный в первую и вторую поглотительные склянки, см³; $V_{\text{ГД}}$ — объем пробы газа дегазации, дм³; 1000 — коэффициент пересчета дециметров кубических в сантиметры кубические; K — коэффициент приведения объема газа к стандартным условиям, вычисленный по формуле

$$K = \frac{293 \cdot P_0}{(273 + t) \cdot 101,325}, \quad (4.3)$$

где P_0 — атмосферное барометрическое давление, кПа; t — температура газа в газовом счетчике, °С.

Оценку степени поглощения метанола из анализируемого ГД проводили путем варьирования объема солевого раствора в поглотительных склянках. Кроме этого, процедуру поглощения метанола из анализируемого газа отрабатывали на пробах ШФЛУ. В этом случае результаты, полученные при поглощении метанола из пробы, переведенной в газообразное состояние (табл. 4.5), сопоставляли с результатами определения метанола после его экстракции водой из такой же пробы непосредственно в пробоотборнике (табл. 4.6). В последнем случае воду вводили в пробоотборник с ШФЛУ при давлении, превышающем

исходное давление в пробоотборнике с пробой. Избыточное давление создавали с помощью газообразного инертного газа (например, гелия) или с помощью гидравлического пресса.

Таблица 4.5

Результаты, полученные при поглощении метанола водой из газообразной пробы ШФЛУ

Номер пробоотборника	1	2
Масса пробы, г	80,85	87,88
Объем воды в первой склянке, см ³	165	125
Объем воды во второй склянке, см ³	100	100
Содержание метанола в концентрате, мг/дм ³ ($n = 3$)	930	1195
Количество метанола, мг	246,40	268,93
Массовая доля метанола в пробе, %	0,305	0,306
Среднее значение	0,305	

Таблица 4.6

Результаты, полученные при экстрагировании метанола водой из пробы ШФЛУ непосредственно в пробоотборнике

Номер пробоотборника	3	4
Масса пробы, г	75,21	86,24
Объем воды для экстракции, см ³	197	173
Концентрация метанола в экстракте, мг/дм ³ ($n = 3$)	1367	1689
Количество метанола, мг	269,3	292
Массовая доля метанола в пробе, %	0,36	0,34
Среднее значение	0,35	

Массу воды, добавленную в пробоотборник с пробой ШФЛУ, определяли по разности. После проведения экстрагирования нижний клапан пробоотборника осторожно приоткрывали и сливали часть водного слоя в пластиковый стакан или цилиндр. Невозможность проведения такого сопоставления на пробах НГК обусловлена их высоким давлением, препятствующим заливанию в пробоотборник экстрагента (воды).

Как видно из приведенных данных (табл. 4.5, 4.6), полученные результаты близки между собой. Некоторое занижение концентрации метанола при его поглощении из газообразной пробы ШФЛУ, скорее всего, обусловлено частичной адсорбцией метанола на внутренней поверхности металлического пробоотборника.

4.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ДЕГАЗИРОВАННОГО КОНДЕНСАТА

До недавнего времени ДК анализировали в соответствии с ГОСТ 13379 [83], предусматривающим определение индивидуальных углеводородов C_1 – C_5 и сероводорода (в диапазоне 0,01–3,00 %масс.) методом газожидкостной хроматографии с использованием ДТП. Остальные углеводородные компоненты представляли в виде группы $C_{6+В}$. В связи с тем, что содержание углеводородов группы $C_{6+В}$ в ДК может достигать 94 %масс., такой подход не соответствует современным требованиям.

Проведенные нами исследования показали, что для определения всех углеводородных компонентов ДК оптимальной является двухстадийная схема анализа. При этом легкие углеводороды C_1 – C_5 определяют методом газоадсорбционной хроматографии. Содержание тяжелых углеводородов (в виде группового (до $C_{12+В}$) либо фракционного (до 540°C) состава) определяют методом капиллярной газовой хроматографии.

4.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ C_1 – C_5

Для определения легких углеводородов C_1 – C_5 в дегазированном конденсате (табл. 4.7) применяли подходы, развитые в ИР 344 [84]. Использовали газовый хроматограф «Кристалл 5000.1», оборудованный подогреваемым (до 150°C) шестиходовым краном для обратной продувки предколоники и ПИД. Хроматографирование проводили на двух насадочных колонках из нержавеющей стали длиной 0,3 и 2,0 м, внутренним диаметром 2–3 мм, с полимерными сорбентами Hayesep Q, Porapak Q или Porapak QR фракции 0,15–0,18 мм.

Таблица 4.7

Условия определения углеводородов C_1 – C_5 в дегазированном конденсате

Параметр	Значение
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	30
Соотношение объемных расходов газа-носителя и водорода	1 : 1
Соотношение объемных расходов водорода и воздуха	1 : 10
Время обратной продувки предколоники, мин	3–6
Начальная температура колонки, °C	145
Время выдержки начальной температуры колонки, мин	15–18
Скорость нагрева термостата колонок, °C/мин	5
Конечная температура колонки, °C	240

Параметр	Значение
Температура испарителя, °С	200
Температура детектора, °С	290
Объем вводимой пробы, мм ³	1–2

На основной колонке углеводороды пробы разделяются на отдельные компоненты вплоть до 2,2-диметилбутана, а изомеры гексана регистрируют в виде группы (рис. 4.7). Более высококипящие компоненты пробы выдувают с предколонки обратным потоком газа-носителя. Время обратной продувки предколонки оптимизируют с использованием 1%-ного (по объему) раствора циклогексана в гептане. Количественный расчет проводят методом внутреннего стандарта, в качестве которого используют 2,2-диметилбутан.

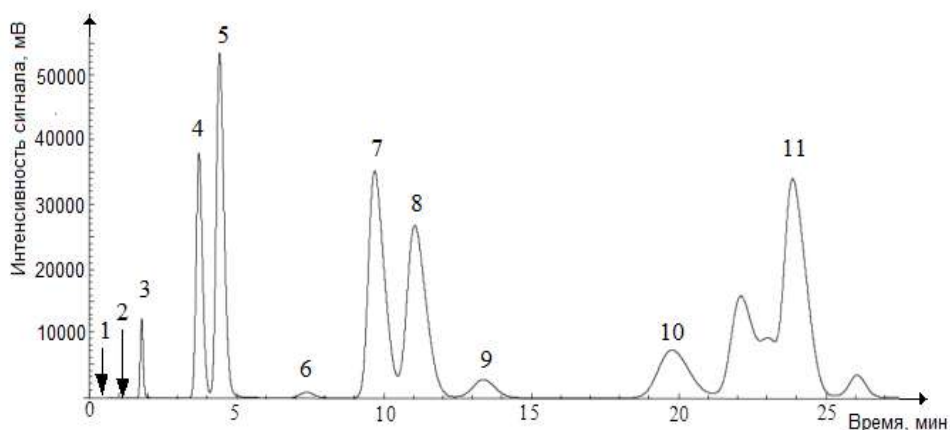


Рис. 4.7

Типовая хроматограмма определения легких углеводородов C_1 – C_5 в дегазированном конденсате:

- 1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — *i*-бутан; 5 — *n*-бутан; 6 — неопентан;
 7 — *i*-пентан; 8 — *n*-пентан; 9 — циклопентан; 10 — 2,2-диметилбутан;
 11 — группа углеводородов C_6 .

4.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ОТ C_6 ДО C_{44}

Для определения углеводородов тяжелее пентанов (от C_6 до C_{44}) в дегазированном конденсате использовали газовый хроматограф, оснащенный системой охлаждения термостата колонок до температуры 0°С и ПИД. На начальном этапе исследований хроматографирование проводили на капиллярной колонке DB-1 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм, НФ 100%-диметилполисилоксан (толщина пленки НФ 1,5 мкм). Эффективность таких колонок составляет не менее 17 000 теоретических тарелок на 1 м.

Количественный расчет проводят методом внутренней нормализации. Длительность проведения анализа при оптимизированных нами условиях не превышает 45 мин. Для определения углеводородов от C_6 до C_{44} в дегазированном конденсате можно использовать и другие капиллярные колонки (табл. 4.8), внесенные нами в СТО Газпром 5.40-2011 [19] или рекомендованные ИСО 3924:2010 [86].

Таблица 4.8

Условия определения углеводородов C_6 – C_{44} в дегазированном конденсате

Параметр	Значение
Объемный расход газа-носителя (азота/гелия), $см^3/мин$	10
Объемный расход добавочного газа через детектор, $см^3/мин$	20
Объемный расход водорода, $см^3/мин$	30
Объемный расход воздуха, $см^3/мин$	300
Начальная температура колонки (время выдержки 1–2 мин), $^{\circ}C$	0–35
Скорость нагрева термостата колонки, $^{\circ}C/мин$	10–20
Конечная температура колонки (время выдержки 6 мин), $^{\circ}C$	340–350
Температура испарителя, $^{\circ}C$	320–340
Температура детектора, $^{\circ}C$	340–350
Разбавление пробы (стандартного образца) дисульфидом углерода	1 : 10 (1 : 20)
Объем вводимой пробы, $мм^3$	0,5–1,0

Правильность работы хроматографической системы проверяют путем анализа градуировочной смеси (Calibration Mix — ASTM 2887), содержащей *n*-алканы, интервал температур кипения которых соответствует температурным пределам выкипания дегазированного конденсата. Для этого ампулу с градуировочной смесью вносят в стеклянный сосуд вместимостью 40 $см^3$ с крышкой и прокладкой из силиконовой резины, затем добавляют растворитель (сероуглерод). Энергично перемешивают в течение 2–3 мин содержимое сосуда до полного растворения твердых *n*-алканов и вводят 1,0 $мм^3$ полученного раствора в испаритель хроматографа (рис. 4.8). Важно, что сероуглерод почти не регистрируется пламенно-ионизационным детектором. Соответствующий пик в виде небольшого плато располагается на хроматограмме до пика *n*-гексана и не мешает определению более высококипящих углеводородов.

По полученной хроматограмме определяют времена удерживания индивидуальных *n*-алканов. Эти данные служат основой для их автоматической идентификации в процессе выполнения анализа. Кроме этого, эту же хроматограмму используют для расчета концентраций индивидуальных *n*-алканов в градуировочной смеси методом внутренней нормализации. Полученные значения должны совпадать в пределах 10 %отн. с паспортными данными. Это является доказательством того, что все углеводороды пробы — от гексанов до тетраэтраконтанов, — введенные в испаритель газового хроматографа, без потерь достигают детектора. Следовательно, применяемая хроматографическая система обеспечивает анализ проб близкого состава с высокой правильностью.

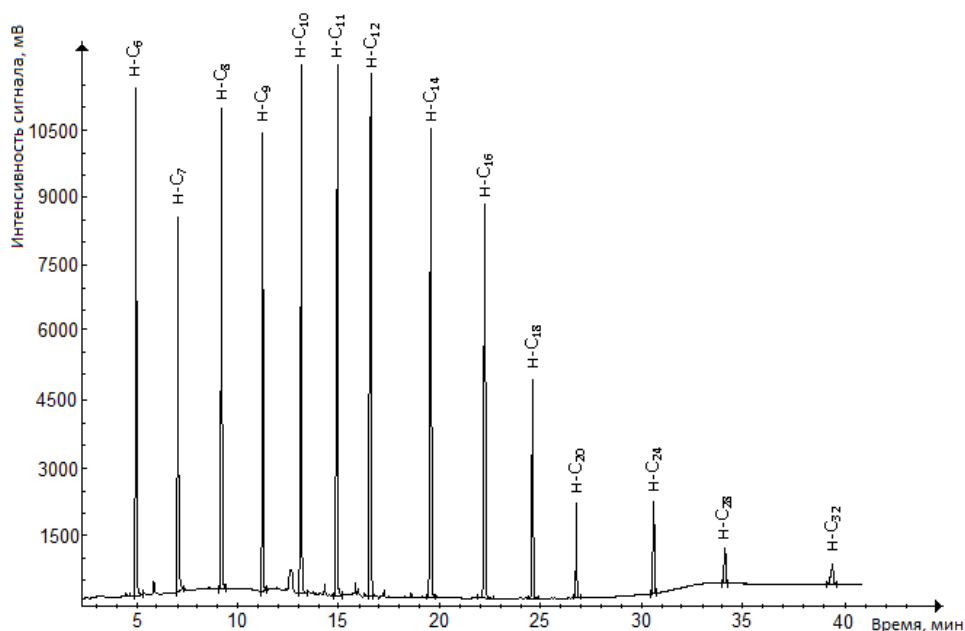


Рис. 4.8
Типовая хроматограмма градуировочной смеси *n*-алканов

Перед проведением анализа пробы ДК проводят холостой опыт. Для этого в режиме анализа пробы вводят в хроматограф 1 мм³ сероуглерода и регистрируют базовую линию. Для проведения анализа пробу ДК разбавляют сероуглеродом (см. табл. 4.8). Разбавленную пробу вводят в испаритель хроматографа методом «сэндвича», т. е. сначала в микрошприц отбирают 0,5 мм³ сероуглерода, затем 1,0 мм³ разбавленной анализируемой пробы и снова 0,5 мм³ сероуглерода. Полученную смесь анализируют при тех же условиях, при которых была проведена градуировка прибора и холостой опыт.

После идентификации пиков *n*-алканов на хроматограмме дегазированного конденсата (рис. 4.9) возможны два принципиально различных метода ее подсчета — расчет группового состава углеводородов C_{*n*} либо фракционного состава пробы (в соответствии с ASTM D2887 [85]). В обоих случаях состав пробы рассчитывают методом внутренней нормализации площадей пиков определяемых групп либо фракций с учетом суммы массовых долей углеводородов C₁–C₅.

На ранних этапах газохроматографического изучения сложных природных объектов, таких как нефть и газовый конденсат, появилась гипотеза, что корректный расчет группового состава алканов — основных углеводородных компонентов природного УВС — возможен до группы C₁₂.

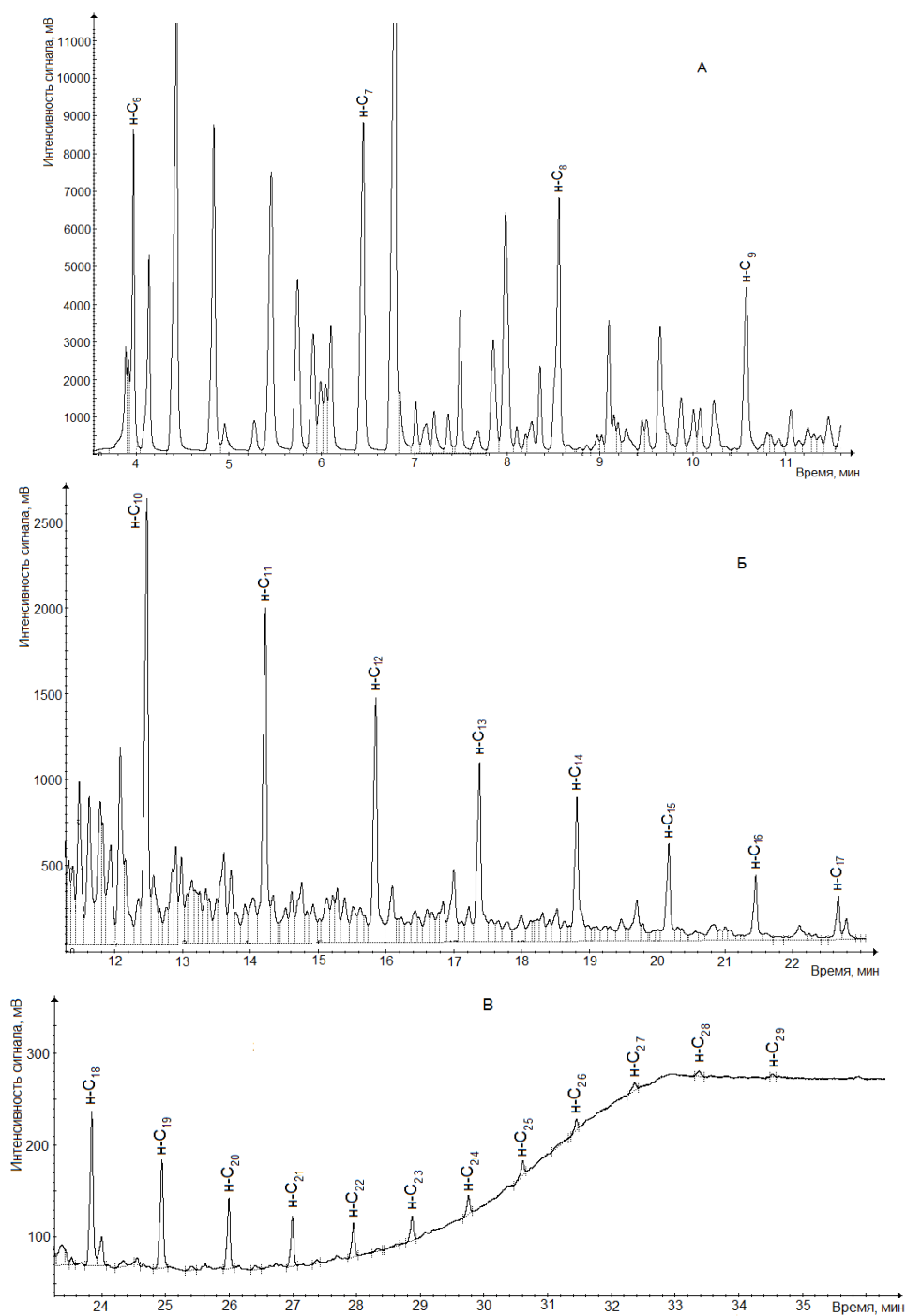


Рис. 4.9
Типовая хроматограмма дегазированного конденсата
(условно разделена на 3 участка)

Начиная с алканов C_{13} , усложнение структуры молекул приводит к нарушению порядка выхода компонентов на хроматограмме, соответствующего числу углеродных атомов в соединении [82]. Поэтому определение группового состава УВС целесообразно только для групп углеводородов от C_6 по C_{11} . Но уже в монографии [10] приведены хроматограммы, опровергавшие это предположение. В настоящее время традиция рассчитывать содержание углеводородов в виде групп вплоть до C_{110} еще сохраняется (например, ASTM D 7500 [90]). Однако очевидная условность такого представления результатов приводит к постоянно растущей популярности представления углеводородного состава жидких проб в виде фракций по их температурам кипения.

Как видно из таблицы 4.9, содержание углеводородов $C_{6+В}$ в пробах дегазированного конденсата варьируется от 76 до 94 %масс. Содержание групп углеводородов $C_{12+В}$ в дегазированных конденсатах северных месторождений колеблется в диапазоне 8–14 %масс., а в дегазированных конденсатах Волго-Уральского региона — в диапазоне 33–39 %масс.

Основным недостатком данного подхода является то, что максимальная температура кипения углеводородов группы C_{12} равна 216°C. Между тем, согласно данным [21, с. 26], наиболее тяжелые углеводороды в НГК ачимовских залежей имеют эквивалентные нормальные температуры кипения порядка 700°C. Таким образом, при групповом представлении псевдокомпонент $C_{12+В}$ будет состоять из большого числа углеводородов, существенно различающихся по своему химическому составу и физическим свойствам. Поэтому по хроматограмме, полученной методом капиллярной газовой хроматографии (рис. 4.9), можно также рассчитать фракционный состав углеводородов $C_{6+В}$ в соответствии с ASTM D 2887 [85]. Для расчета степени отгона продуктов в определенном температурном диапазоне используют градуировочный график, представляющий собой зависимость температуры кипения от времени удерживания пика каждого n -алкана (рис. 4.10).

Правильность ИГХР проверяли путем анализа стандартного образца фракционного состава (фирмы Supelco — ASTM D 2887 Reference Gas Oil) (рис. 4.11). Абсолютная разность по температурам кипения между паспортными и экспериментальными данными не превышала значений 2,5–6,0°C, установленных в ASTM D 2887 [85].

Оба подхода по представлению состава углеводородов тяжелее гексанов — расчет группового состава углеводородов C_n либо фракционного состава пробы — взаимосвязаны. Представленные в таблице 4.10 данные сгруппированы таким образом, чтобы лучше показать связь между этими двумя подходами к описанию углеводородного состава пробы. После получения данных по содержанию легких углеводородов в дегазированном конденсате и его компонентно-фракционному составу проводят расчет полного компонентно-фракционного состава НГК.

Типовые составы проб дегазированных конденсатов, %масс.

Компонент	НГК Ачимовский, входной на УПКТ	НГК Уренгойского ГПУ (УКПГ-2В)	НГК Уренгойского ГПУ (УКПГ-5В)	НГКС Сургут- ского ЗСК	НГК Западно- Таркоса- линского ГKM	НГК Астрахан- ского ГKM	НГК Карачага- накского ГKM	НГК Оренбург- ского ГKM
CH ₄	<0,005	0,013	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,004	0,011
C ₂ H ₆	<0,005	0,113	<0,005	<0,005	0,010	<0,005	0,041	0,018
C ₃ H ₈	0,57	1,21	0,33	0,56	1,66	0,12	0,44	0,41
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,26	2,25	1,67	2,55	2,71	0,23	0,73	0,79
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	2,57	4,50	4,23	6,76	6,95	0,93	2,42	3,01
<i>n</i> -C ₃ H ₁₂	2,46	5,47	5,77	6,19	5,43	2,19	2,89	5,33
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,86	5,94	7,03	6,84	7,25	2,08	3,34	5,53
Группа C ₆	6,41	12,83	13,03	12,77	9,30	6,16	7,72	9,66
Группа C ₇	10,23	21,00	19,47	14,65	16,92	10,27	8,92	10,88
Группа C ₈	16,07	24,47	22,24	19,86	19,84	12,77	10,20	10,45
Группа C ₉	8,70	9,58	8,85	7,56	9,90	12,60	8,91	7,34
Группа C ₁₀	6,80	4,94	5,22	5,21	6,83	9,86	7,58	5,34
Группа C ₁₁	4,80	2,31	2,41	3,20	4,26	7,22	6,08	4,00
Группа C _{12+в}	37,25	5,38	9,75	13,86	8,94	35,21	38,97	33,43
CO ₂	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
H ₂ S	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,14	0,13	0,12
Сумма ССС	Не определяли							
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Группа C _{6+в}	90,3	80,5	81,0	77,1	76,0	94,1	88,4	81,1

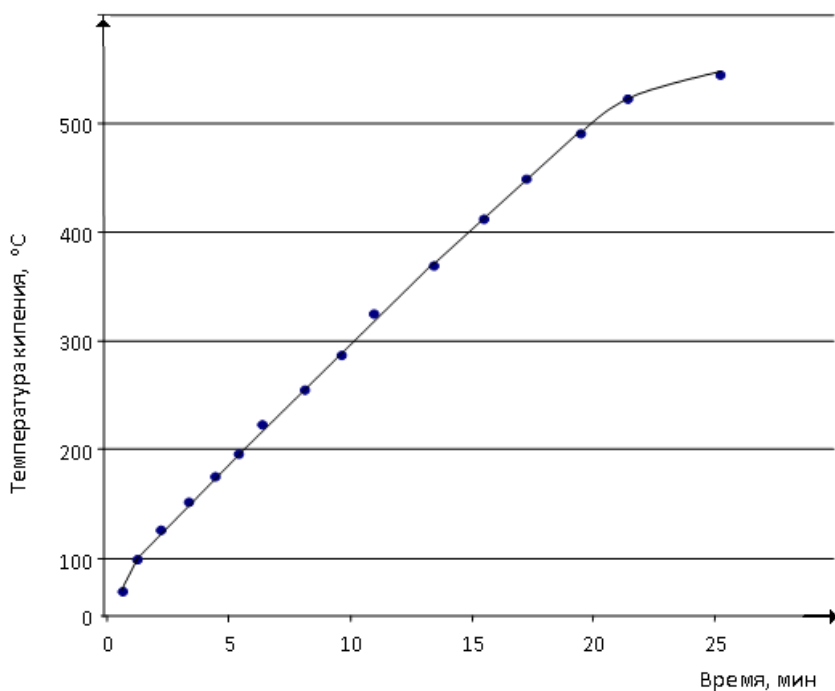


Рис. 4.10

Градуировочный график для определения фракционного состава углеводородов C_{6+V}

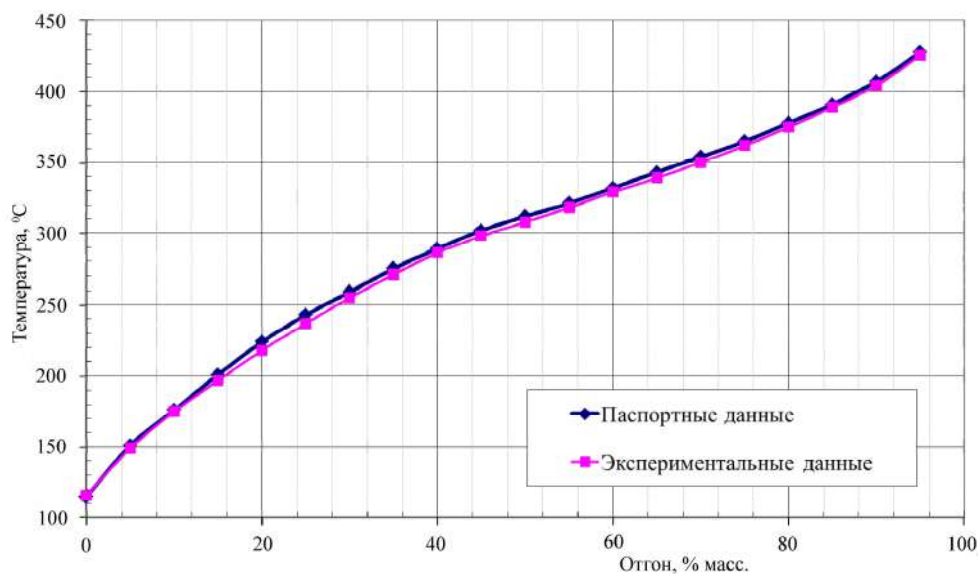


Рис. 4.11

Результаты определения фракционного состава стандартного образца нефтепродуктов № 4-8873 (фирма Supelco)

Групповой C_n и фракционный состав дегазированного конденсата Сосногорского ГПЗ по данным капиллярной газовой хроматографии

Групповой состав		ИГХР	
Группа углеводородов C_n	$\bar{X} \pm \sigma$, %масс.	ΔT , °C	$\bar{X} \pm \sigma$, %масс.
C_6 (макс. $t_{кип}$ 69°C)	13,8±0,3	45–70	14,3±0,4
C_7 (макс. $t_{кип}$ 98°C)	12,8±0,3	(70–100)	12,7±0,3
C_8 (макс. $t_{кип}$ 126°C)	9,1±0,3	(100–130)	8,8±0,3
C_9 (макс. $t_{кип}$ 151°C)	3,8±0,1	(130–150)	2,6±0,1
C_{10} (макс. $t_{кип}$ 174°C)	1,7±0,1	(150–180)	2,6±0,1
C_{11} (макс. $t_{кип}$ 196°C)	1,0±0,1	(180–200)	1,0±0,1
C_{12} (макс. $t_{кип}$ 216°C)	0,65±0,03	(200–220)	0,72±0,04
C_{13} (макс. $t_{кип}$ 235°C)	0,61±0,03	(220–240)	0,64±0,03
C_{14} (макс. $t_{кип}$ 254°C)	0,42±0,03	(240–260)	0,48±0,03
C_{15} (макс. $t_{кип}$ 271°C)	0,34±0,02	(260–270)	0,32±0,02
C_{16} (макс. $t_{кип}$ 287°C)	0,25±0,02	(270–290)	0,51±0,03
C_{17} (макс. $t_{кип}$ 302°C)	0,21±0,01	(290–300)	0,22±0,01
C_{18} (макс. $t_{кип}$ 316°C)	0,14±0,01	(300–320)	0,36±0,02
C_{19} (макс. $t_{кип}$ 330°C)	0,18±0,01	(320–330)	0,19±0,01
C_{20+} (макс. $t_{кип}$ 440°C)	0,79±0,04	(330–440)	1,3±0,1

4.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДЕГАЗИРОВАННОМ КОНДЕНСАТЕ

4.3.3.1. ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Основным преимуществом капиллярной колонки GS-GasPro применительно к определению ССС в газе дегазации являлось хорошее отделение пика серооксида углерода от пика сероводорода при анализе высокосернистых проб (см. раздел 3.2.1). При переходе к анализу ДК значимым преимуществом данной колонки становится другой фактор, а именно возможность использования одного и того же оборудования (и одного и того же градуировочного графика) для определения ССС как в газе дегазации, так и в дегазированном конденсате.

Очевидно, что в дегазированном конденсате могут содержаться более тяжелые ССС по сравнению с содержащимися в газе дегазации. Поэтому при проведении анализа ДК температура испарителя была повышена со 120 до 180°C. Для предотвращения загрязнения колонки высококипящими компонентами пробы в режим анализа была включена стадия обратной продувки (время включения 6 мин). Объем вводимой в испаритель хроматографа пробы ДК составляет 0,1–0,2 мм³. Остальные условия определения те же, что приведены в таблице 3.6. Как и при анализе газа дегазации, качественную расшифровку пи-

ков ССС проводят по характеристикам удерживания, полученным при хроматографировании стандартных образцов, а также по типовым хроматограммам (рис. 4.12). Концентрацию ССС рассчитывают по формуле (1.5).

Необходимо отметить, что температурная стабильность используемой в колонке GS-GasPro неподвижной фазы относительно низкая (рекомендуемая максимальная рабочая температура 260°C). Поэтому при необходимости определения в пробах более труднолетучих ССС целесообразно использовать капиллярные колонки на основе 100%-диметилполисилоксана с рекомендуемой максимальной рабочей температурой 325°C (см. раздел 8.2).

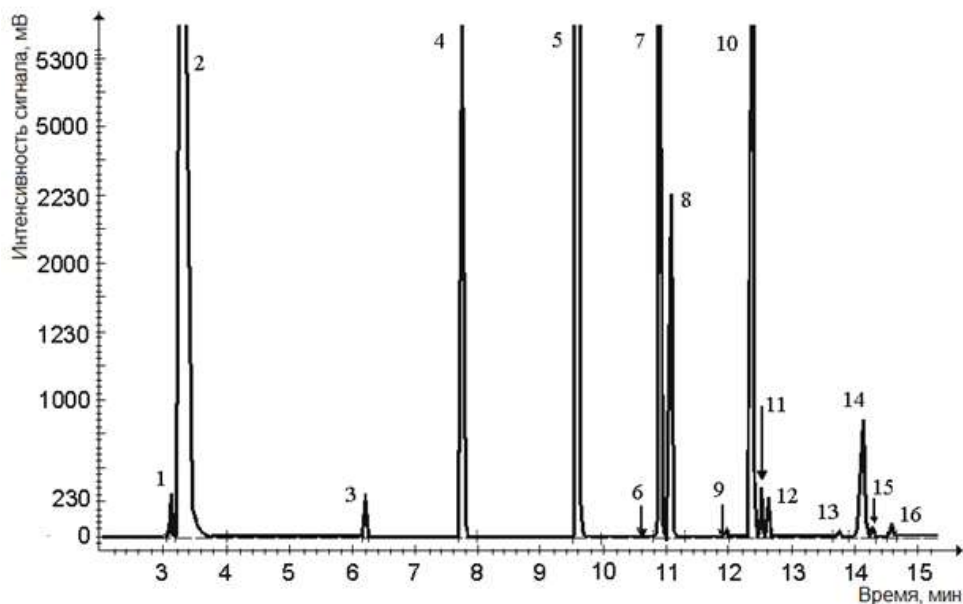


Рис. 4.12

Типовая хроматограмма дегазированного конденсата на колонке GS-GasPro (детектор ПФД):

- 1 — серооксид углерода; 2 — сероводород; 3 — сероуглерод; 4 — метилмеркаптан;
- 5 — этилмеркаптан; 6 — диметилсульфид; 7 — *i*-пропилмеркаптан;
- 8 — *n*-пропилмеркаптан; 9 — 2-метил-2-пропилмеркаптан;
- 10 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 11 — 1-метил-1-пропилмеркаптан;
- 12 — 1-бутилмеркаптан; 13 — диэтилсульфид;
- 14 — 2-этилтиофен; 15 — 2,5-диметилтиофен; 16 — тетрагидротиофен.

4.3.3.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДЕГАЗИРОВАННОМ КОНДЕНСАТЕ

Как видно из таблицы 4.11, основным серосодержащим компонентом (за исключением сероводорода) в дегазированном конденсате Астраханского НГК является метилмеркаптан, содержание которого находится на уровне 670 ppm; при этом общее содержание ССС составляет порядка 2300 ppm. В дегазирован-

ном конденсате Карачаганакского ГКМ основным серосодержащим компонентом является этилмеркаптан (порядка 3400 ppm) при общем содержании ССС порядка 14 000 ppm. Наряду с высокими содержаниями меркаптанов дегазированный конденсат Оренбургского ГКМ характеризуется значительным содержанием тиофенов (содержание 2-этилтиофена составляет порядка 2400 ppm) и органических дисульфидов (содержание диэтилсульфида — порядка 600 ppm).

Таблица 4.11

**Результаты определения индивидуальных ССС (ppm)
в дегазированном конденсате**

Компонент	НГК Карачаганак- ского ГКМ (на ОГПЗ)	НГК Оренбургского ГКМ (на ОГПЗ)	НГК с У-271 АГПЗ	НГК Оренбург- ского ГПУ
Сероводород*	1330 (0,133 %масс.)	1230 (0,123 %масс.)	2490 (0,249 %масс.)	1210 (0,121 %масс.)
COS	44	12	90	< 1
CS ₂	7	4	5	6
CH ₃ SH	650	1210	670	840
C ₂ H ₅ SH	3420	5370	610	4830
Диметилсульфид	240	1720	7	1000
<i>и</i> -C ₃ H ₇ SH	2920	7040	280	9500
<i>н</i> -C ₃ H ₇ SH	960	1460	130	3120
2-метил-2-пропилмеркаптан	240	580	26	1470
2-метил-1-пропилмеркаптан	116	150	15	490
1-метил-1-пропилмеркаптан	3120	8060	230	16 700
1-бутилмеркаптан	580	810	44	3310
Диметилдисульфид	74	1420	8	69
Диэтилсульфид	230	590	27	1910
2-этилтиофен	1190	2360	125	9280
2,5-диметилтиофен	140	1380	20	4160
Тетрагидротиофен	67	115	22	345
Диэтилдисульфид	26	90	15	79
Сумма неидентифицированных ССС	2140	4320	50	14300
Сумма ССС**	14 023	32 371	2324	57 140

* Определение с использованием ДТП.

** Сумма идентифицированных ССС, за исключением сероводорода.

Разработанная методика анализа метрологически аттестована в диапазоне концентраций индивидуальных ССС в газе дегазации и дегазированном конденсате 0,0002–0,5 %масс. (2–5000 ppm). Максимальная погрешность определения ССС в дегазированном конденсате не превышает 10,2 %отн. в диапазоне определяемых концентраций 3–4060 ppm.

Между результатами определения ССС в дегазированном конденсате Астраханского ГKM, полученными методом газовой хроматографии и методом потенциометрического титрования (табл. 4.12), наблюдается удовлетворительная сходимость. Например, содержание сероводорода равно 4600 и 4200 ppm соответственно. Разность значений в 400 ppm (0,4 %абс.) укладывается в рамки погрешности методов.

Таблица 4.12

Сопоставление результатов определения сероводорода и меркаптанов (ppm) в дегазированном конденсате, полученных разными методами.

Соединение (показатель)	Капиллярная газовая хроматография с ПФД	Потенциометрическое титрование [135]
Серооксид углерода	141±7	—
Сероуглерод	4,1±0,4	—
Метилмеркаптан	342±17	—
Этилмеркаптан	349±17	—
Диметилсульфид	172±9	—
<i>и</i> -Пропилмеркаптан	240±15	—
<i>н</i> -Пропилмеркаптан	133±7	—
2-Метил-2-пропилмеркаптан	8,2±0,9	—
2-Метил-1-пропилмеркаптан	5,9±0,7	—
1-Метил-1-пропилмеркаптан	38±3	—
1-Бутилмеркаптан	12±1	—
Диметилдисульфид	20±2	—
Диэтилсульфид	39±3	—
2-этилтиофен	100±2	—
Тетрагидротиофен	36±3	—
2,5-диметилтиофен	37±3	—
Сероводород	4600±180	4200*
Меркаптановая сера	590±20	1500*
Сероводород + меркаптановая сера	5200±210	5700*

* Методика не аттестована при содержании определяемых компонентов выше 100 ppm.

Удовлетворительная сходимость наблюдается и для такого условного показателя, как сумма сероводорода и меркаптановой серы (5200 и 5700 ppm).

Можно предположить, что причиной наблюдаемых различий является то, что содержание сероводорода и меркаптанов в проанализированной пробе более чем на порядок превышает верхнюю границу допустимых концентраций, указанную в [135] (100 ppm). Это приводит к появлению значительных систематических погрешностей.

Преимущества развиваемого нами подхода по сравнению с ГОСТ 17323 [135] весьма значимы:

- существенное расширение числа определяемых ССС;
- количественное определение высоких концентраций ССС в ДК;
- экспрессность, простота и экологичность;
- резкое снижение необходимых лабораторных площадей;
- широкие перспективы в части автоматизации анализов.

Более того, определение индивидуальных ССС в дегазированном конденсате методом газовой хроматографии обладает существенными преимуществами перед методами определения суммарного содержания серы (включая самые современные из них, например методом ультрафиолетовой флуоресценции по ASTM 5453 [151]). Определение индивидуальных ССС позволяет успешно решать задачи по раздельному определению химически активных (сероводород, меркаптаны) и неактивных (органические сульфиды, тиофены и др.) ССС. За рубежом аналоги такого подхода рассмотрены в главе 1.

Основным недостатком определения индивидуальных ССС применительно к анализу ДК методом газовой хроматографии является то, что он не позволяет надежно определять высококипящие ССС, содержание которых в некоторых конденсатах (например, Оренбургского ГKM) может быть значительным. Кроме этого, по мере усложнения структуры молекул ССС возрастают сложности с их надежной идентификацией на хроматограммах.

В заключение необходимо кратко остановиться на проблеме определения серосодержащих соединений в СГK. С учетом того, что к нему относят также смеси стабильного газового конденсата с нефтью, это сырье является более тяжелым по сравнению с дегазированным конденсатом. Применительно к анализу СГK капиллярная колонка GS-GasPro имеет ряд недостатков. Во-первых, это относительно низкая максимальная температура ее нагрева (260/300°C, табл. 3.3). Во-вторых, более высокие абсорбционные характеристики используемого в ней силикагеля по сравнению с широко применяемым в колонках в качестве НФ 100%-диметилполисилоксаном. Поэтому оптимальной колонкой для определения ССС в пробах СГK является капиллярная колонка типа DB-1 и ее аналоги. Ее использование позволяет проводить более полное элюирование ССС за счет повышения температуры колонки до 325–350°C. Более слабое взаимодействие определяемых компонентов с материалом колонки будет способствовать уменьшению времени анализа. Кроме этого, порядок выхода определяемых компонентов из колонки с неполярной НФ в значительной степени определяется их температурами кипения, что обеспечивает их более надежную идентификацию. Более подробно этот вопрос рассмотрен в главе 8.

4.3.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ДЕГАЗИРОВАННОМ КОНДЕНСАТЕ

Прямое определение метанола в УВС и продукции методом газовой хроматографии затруднено вследствие наложения на пик метанола пиков углеводородов (см. гл. 1). Эффективным способом устранения этих помех является предварительная экстракция метанола водой. Экстракцию проводят в делительной воронке при соотношении объема ДК к раствору сульфата натрия или воды 1 : 2 (время достижения равновесия 1 мин). После расслоения фаз водный слой сливают в мерный цилиндр. Определение метанола в водном экстракте проводят при условиях, указанных в таблице 4.4.

Вся процедура хроматографического определения (приборное оформление, режим определения, градуировка) полностью совпадает для экстрактов, полученных для ГД и ДК.

Массу метанола в 1 дм³ дегазированного конденсата $m_{\text{ДК}}$, мг, вычисляют по формуле

$$m_{\text{ДК}} = \frac{S \cdot K \cdot V_{\text{ВЭ}}}{V_{\text{ДК}}}, \quad (4.4)$$

где S — площадь пика метанола в водном экстракте, мВ·с; K — градуировочный коэффициент метанола, мг/дм³·мВ·с; $V_{\text{ВЭ}}$ — объем водного экстракта, см³; $V_{\text{ДК}}$ — объем дегазированного конденсата, см³.

Полученное численное значение равно концентрации метанола в дегазированном конденсате, $Y_{\text{ДК}}$, мг/дм³.

Массовую долю метанола в дегазированном конденсате $X_{\text{ДК}}$, %, вычисляют по формуле

$$X_{\text{ДК}} = \frac{Y_{\text{ДК}} \cdot 100}{1000 \cdot \rho_{\text{ДК}}}, \quad (4.5)$$

где $Y_{\text{ДК}}$ — концентрация метанола в дегазированном конденсате, мг/дм³, вычисленная по формуле (4.4); ρ — плотность дегазированного конденсата при 20°C, г/дм³; 1000 — коэффициент пересчета граммов (г) в миллиграммы (мг).

Плотность дегазированного конденсата при температуре 20°C определяют пикнометрическим методом по ГОСТ 3900 [247].

Для определения метанола, адсорбированного на стенках пробоотборника, после слива всей пробы в него вносят 20–40 мл раствора сульфата натрия и встряхивают в течение 2–3 мин. Смыв анализируют по вышеуказанной процедуре, а полученные значения суммируют со значениями, полученными по уравнениям (4.4) и (4.5).

4.4. РАСЧЕТ СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

4.4.1. РАСЧЕТ КОМПОНЕНТНО-ГРУППОВОГО И КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Расчет состава НГК проводят на основе данных по количеству и составу газа дегазации и дегазированного конденсата исходя из массы дегазированного конденсата, равной 1000 г. При этом используют значение газового фактора (отношение массы ГД к массе ДК), выраженное в т/т или г/г. При расчете в строку «Всего» графы 2 (табл. 4.13, 4.14) записывают значение газового фактора, выраженного в граммах газа дегазации на 1000 г дегазированного конденсата (г/кг).

В таблице 4.15 представлены сводные данные по компонентно-групповым составам (%масс.) проб НГК ряда дочерних обществ ПАО «Газпром».

Таблица 4.13

Расчет состава НГК Уренгойского ГПУ (УКПГ-5В)

Компо- нент	Состав газа дегазации			Состав конденсата					
				дегазированного			нестабильного		
	$m_{\text{комп}}^{\text{г}}$	%мол.	%масс.	$m_{\text{комп}}^{\text{г}}$	%мол.	%масс.	$m_{\text{комп}}^{\text{г}}$	%мол.	%масс.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH ₄	90,516	43,71	21,61	0,000	0,00	0,00	90,516	28,51	6,38
C ₂ H ₆	64,629	16,65	15,43	0,000	0,00	0,00	64,629	10,86	4,56
C ₃ H ₈	127,887	22,46	30,54	3,305	0,75	0,33	131,192	14,91	9,25
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	48,932	6,52	11,68	16,680	2,86	1,67	65,612	5,25	4,62
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	53,983	7,19	12,89	42,275	7,24	4,23	96,258	7,21	6,78
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	13,664	1,47	3,26	57,710	7,96	5,77	71,374	3,72	5,03
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	9,008	0,97	2,15	70,325	9,70	7,03	79,333	4,00	5,59
Группа C ₆	7,383	0,66	1,76	130,282	15,04	13,03	137,664	5,66	9,70
Группа C ₇	1,432	0,11	0,34	194,653	19,33	19,47	196,085	6,79	13,82
Группа C ₈	0,220	0,015	0,053	222,426	19,37	22,24	222,646	6,75	15,69
Группа C ₉	0,000	0,000	0,00	88,501	6,87	8,85	88,501	2,39	6,24
Группа C ₁₀	0,000	0,000	0,00	52,226	3,65	5,22	52,226	1,27	3,68
Группа C ₁₁	0,000	0,000	0,00	24,129	1,54	2,41	24,129	0,53	1,70

Продолжение табл. 4.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Группа C _{12+B}	0,000	0,000	0,00	97,488	5,71	9,75	97,488	1,98	6,87
N ₂	0,308	0,085	0,074	0,000	0,00	0,00	0,308	0,06	0,02
CO ₂	0,843	0,15	0,20	0,000	0,00	0,00	0,843	0,10	0,06
Всего	418,809	100,00	100,00	1000,00	100,00	100,00	1418,807	100,00	100,00
Группа C _{5+B}	31,707	3,22	7,57	937,740	89,16	93,77	969,447	33,10	68,33
Группа C _{6+B}	9,035	0,79	2,16	809,705	71,50	80,97	818,740	25,37	57,71
Группа C _{7+B}	1,652	0,13	0,39	679,423	56,46	67,94	681,075	19,71	48,00
Группа C _{8+B}	0,220	0,01	0,05	484,770	37,13	48,48	484,991	12,92	34,18
Группа C _{10+B}	0,000	0,00	0,00	173,844	10,89	17,38	173,844	3,79	12,25

Таблица 4.14

Расчет состава НГК Оренбургского ГКМ

Компонент	Состав газа дегазации		Состав конденсата			
			дегазированного		нестабильного	
	<i>m</i> _{комп} , Г	%масс.	<i>m</i> _{комп} , Г	%масс.	<i>m</i> _{комп} , Г	%масс.
1	2	3	4	5	6	7
CH ₄	5,60	10,19	0,11	0,01	5,71	0,54
C ₂ H ₆	5,40	9,82	0,18	0,02	5,58	0,53
C ₃ H ₈	10,95	19,90	4,12	0,41	15,07	1,43
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	3,25	5,92	7,95	0,79	11,20	1,06
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	7,22	13,12	30,06	3,01	37,28	3,53
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	3,87	7,04	53,31	5,33	57,18	5,42
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,49	4,52	55,33	5,53	57,82	5,48
Группа C ₆	1,63	2,96	96,59	9,66	98,22	9,31
Группа C ₇	0,35	0,64	108,79	10,88	109,14	10,35
Группа C ₈	0,10	0,18	104,48	10,45	104,58	9,91
Группа C ₉	0,06	0,11	73,44	7,34	73,51	6,97
Группа C ₁₀	0,00	0,00	53,40	5,34	53,40	5,06
Группа C ₁₁	0,00	0,00	39,99	4,00	39,99	3,79
Группа C _{12+B}	0,00	0,00	334,33	33,43	334,33	31,69
N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

1	2	3	4	5	6	7
CO ₂	1,03	1,87	0,00	0,00	1,03	0,10
H ₂ S	11,68	21,24	1,23	0,12	12,92	1,22
Сумма ССС*	1,37	2,49	36,69	3,67	38,06	3,61
Всего	55,01	100,00	1000,00	100,00	1055,01	100,00
Группа C _{5+В}	8,51	15,46	919,66	91,97	928,16	87,98
Группа C _{6+В}	2,14	3,90	811,01	81,10	813,16	77,08
Группа C _{7+В}	0,51	0,94	714,42	71,44	714,94	67,77
Группа C _{8+В}	0,16	0,29	605,63	60,56	605,80	57,42
Группа C _{10+В}	0,00	0,00	427,71	42,77	427,71	40,54

* ССС — концентрации серосодержащих соединений (за исключением H₂S) определяли с помощью ПФД.

Таблица 4.15

Сводные данные по компонентно-групповым составам проб НГК и НГКС, %масс

Компонент	НГК Ачимовский, входной на УПКТ	НГК Уренгой- ского ГПУ (УКПГ-2В)	НГКС Сургут- ского ЗСК	НГК Западно- Тарко- линского ГКМ	НГК Астрахан- ского ГКМ	НГК Карачага- накского ГКМ
CH ₄	1,64	6,75	0,30	0,02	1,51	0,72
C ₂ H ₆	3,86	11,87	1,43	0,72	0,63	1,45
C ₃ H ₈	7,71	16,59	11,73	7,64	1,08	2,99
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	3,07	7,25	6,38	4,57	0,39	1,33
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	4,10	9,23	9,89	9,03	1,16	3,50
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	2,46	5,20	5,63	5,22	1,77	3,07
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,64	4,69	5,83	6,64	1,68	3,36
Группа C ₆	5,45	7,36	10,03	8,16	4,60	7,20
Группа C ₇	8,46	9,81	11,11	14,70	7,46	8,06
Группа C ₈	13,20	11,08	15,04	17,22	9,07	9,17
Группа C ₉	7,14	4,33	5,72	8,60	8,95	8,00
Группа C ₁₀	5,58	2,23	3,94	5,93	7,00	6,81
Группа C ₁₁	3,94	1,04	2,42	3,70	5,13	5,46
Группа C _{12+В}	30,57	2,42	10,49	7,77	25,00	34,99
N ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,01
CO ₂	0,17	0,14	0,06	0,08	3,39	0,77
H ₂ S	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	20,69	1,59
Сумма ССС*	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	< 0,0005	0,35	1,53

* ССС — концентрации серосодержащих соединений (за исключением H₂S) определяли с помощью ПФД.

Как видно из полученных данных, компонентно-групповые составы исследованных проб НГК существенно отличаются друг от друга. Так, НГК Уренгойского ГПУ (за исключением конденсата ачимовских залежей) является наиболее легким сырьем: содержание метана составляет порядка 6,8 %масс., содержание тяжелых углеводородов — порядка 7 %масс. Наиболее тяжелыми конденсатами являются конденсаты Карачаганакского и Оренбургского ГКМ (содержание группы $C_{12+В}$ составляет около 32 и 35 %масс. соответственно). Данные по составу образцов дегазированного конденсата, полученные методом ИГХР, использовали для расчета десятиградусных фракций углеводородных компонентов $C_{6+В}$ (табл. 4.16).

4.4.2. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ ССС В ПРОБАХ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Расчет содержания ССС в НГК по результатам анализа газа дегазации и дегазированного конденсата аналогичен расчету содержания основных компонентов НГК, в том числе высоких концентраций сероводорода (см. выше).

Как видно из полученных данных (табл. 4.17), вторым по концентрации ССС после сероводорода в пробах Астраханского ГПЗ является серооксид углерода ($> 0,1$ %масс.). В НГК Карачаганакского и Оренбургского ГКМ содержатся значительные количества меркаптанов. На основании данных по углеводородному составу образцов дегазированного конденсата, полученных методом имитированной газохроматографической разгонки, а также по содержанию ССС можно рассчитать полный компонентно-фракционный состав проб НГК.

Разработанная методика обеспечивает газохроматографическое определение микропримесей серосодержащих соединений (серооксид углерода, сероуглерод, индивидуальные низшие меркаптаны C_1 – C_4 и др.) в пробах НГК на фоне высоких содержаний сероводорода (до 70 %мол. в газе дегазации) с пределами обнаружения на уровне $1\text{--}2 \cdot 10^{-4}$ %масс.

Компонентно-фракционный состав проб НГК и НГКС, %масс.

Компонент/ фракция, °С	НГК Ачимовский (входной на УПКТ)	НГК Уренгой- ского ГПУ (УЖПГ-2В)	НГК Уренгой- ского ГПУ	НГКС Сургутского ЗСК	НГК Западно- Таркоса- линского ГКМ	НГК Астрахан- ского ГКМ	НГК Карачага- накского ГКМ	НГК Оренбург- ского ГКМ
1	2	3	4	5	6	7	8	9
N ₂	<0,005	<0,005	0,02	<0,005	<0,005	0,13	0,001	<0,005
CO ₂	0,169	0,144	0,06	0,06	<0,005	3,39	0,77	0,10
H ₂ S	<0,005	0,001	<0,005	<0,005	<0,005	20,69	1,59	1,22
Сумма ССС	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,15	1,53	3,61
CH ₄	1,64	6,75	6,38	0,30	0,02	1,51	0,72	0,54
C ₂ H ₆	3,86	11,87	4,56	1,43	0,72	0,63	1,45	0,53
C ₃ H ₈	7,71	16,59	9,25	11,73	7,64	1,08	2,99	1,43
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	3,07	7,25	4,62	6,38	4,57	0,39	1,33	1,06
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	4,10	9,23	6,78	9,89	9,03	1,16	3,50	3,53
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,46	5,2	5,03	5,63	5,22	1,77	3,07	5,42
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	2,64	4,69	5,59	5,83	6,64	1,68	3,36	5,48
45–60	2,13	2,47	4,70	3,30	0,49	1,18	2,46	3,58
60–70	3,15	3,63	5,37	6,73	8,10	3,08	4,49	5,61
70–80	1,42	2,06	3,14	2,81	3,04	0,73	0,88	1,22
80–90	3,45	3,48	6,26	4,70	4,79	2,82	2,47	4,71
90–100	3,55	4,45	5,64	3,56	13,06	6,03	4,72	4,43

1	2	3	4	5	6	7	8	9
100–110	5,51	5,6	8,06	8,15	2,14	1,75	2,09	2,72
110–120	5,08	3,78	5,65	4,31	4,72	3,86	4,45	5,01
120–130	2,71	2,3	3,60	3,03	3,82	2,87	2,75	2,27
130–140	2,30	1,96	2,44	2,70	2,92	2,17	2,85	2,87
140–150	3,58	1,83	3,09	2,04	3,75	4,48	3,44	2,88
150–160	2,58	1,43	2,40	2,23	3,39	2,92	3,20	2,33
160–170	2,32	0,937	1,58	1,74	2,38	2,94	2,96	2,20
170–180	2,66	0,937	1,63	1,81	2,72	3,82	3,42	2,44
180–190	1,60	0,466	0,810	1,01	1,59	2,01	2,25	1,58
190–200	2,05	0,473	0,840	1,28	1,81	2,60	2,75	1,91
200–210	1,34	0,259	0,440	0,80	1,11	1,62	1,99	1,39
210–220	2,09	0,301	0,570	1,05	1,43	2,22	2,80	1,93
220–230	1,22	0,141	0,240	0,690	0,784	1,35	1,84	1,37
230–240	2,27	0,185	0,340	0,840	1,118	2,02	2,84	2,15
240–250	1,28	0,083	0,140	0,580	0,566	1,15	1,78	1,43
250–260	2,18	0,113	0,194	0,770	0,750	2,08	2,46	2,12
260–270	1,51	0,072	0,094	0,580	0,427	1,05	1,81	1,60
270–280	1,86	0,093	0,094	0,420	0,454	1,53	2,11	1,96
280–290	1,65	0,085	0,047	0,410	0,316	1,24	1,87	1,77
290–300	0,91	0,058	0,019	0,440	0,116	0,877	1,35	1,34
300–310	1,43	0,075	0,048	0,400	0,159	1,054	1,63	1,63
310–320	1,22	0,061	0,032	0,400	0,09	0,972	1,52	1,48

1	2	3	4	5	6	7	8	9
320–330	0,963	0,042	0,018	0,480	0,006	0,872	1,13	1,26
330–340	0,890	0,032	0,014	0,380	0,037	0,759	0,943	1,08
340–350	1,090	0,029	0,024	0,190	0,028	0,913	0,984	1,16
350–360	1,019	0,031	0,027	0,100	0,017	0,804	0,865	1,07
360–370	0,979	0,031	0,028	0,110	0,010	0,718	0,770	1,00
370–380	0,634	0,027	0,008	0,102	0,007	0,517	0,571	0,805
380–390	0,849	0,044	0,020	0,102	0,007	0,500	0,619	0,850
390–400	0,785	0,05	0,021	0,195	0,005	0,425	0,560	0,777
400–410	0,717	0,055	0,021	0,195	0,004	0,382	0,524	0,710
410–420	0,643	0,059	0,017	0,102	< 0,005	0,342	0,517	0,650
420–430	0,582	0,063	0,015	0,008	< 0,005	0,287	0,511	0,559
430–440	0,529	0,07	0,013	0,006	< 0,005	0,249	0,535	0,461
440–450	0,525	0,09	0,012	0,005	< 0,005	0,154	0,548	0,362
450–460	0,405	0,09	0,006	0,003	< 0,005	0,041	0,488	0,232
460–470	0,305	0,089	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,020	0,409	0,084
470–480	0,227	0,068	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,012	0,305	0,025
480–490	0,105	0,039	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,159	0,021
490–500	0,023	0,009	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,011	0,030	0,009
500–510	0,010	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,015	0,007
510–520	0,011	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,015	0,006
520–530	0,005	0,007	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
530–540	< 0,005	0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

Таблица 4.17

Результаты определения серосодержащих соединений (ppm) в пробах НГК

Компонент	НГК Карачаганак- ского ГКМ (на ОГПЗ)	НГК Оренбург- ского ГКМ (на ОГПЗ)	НГК с У-271 АГПЗ	НГК Оренбург- ского ГПУ
H ₂ S	15 900 (0,159 %масс.)	12 200 (1,22 %масс.)	228 900 (22,89 %масс.)	4500 (0,45 %масс.)
COS	203	56	1280	1
CS ₂	7	4	9	7
CH ₃ SH	750	1460	1080	970
C ₂ H ₅ SH	3350	5540	530	4970
Диметилсульфид	220	1730	7	960
<i>и</i> -C ₃ H ₇ SH	2700	6920	210	9500
<i>н</i> -C ₃ H ₇ SH	870	1400	94	3030
2-метил-2-пропилмеркаптан	220	560	21	1420
2-метил-1-пропилмеркаптан	105	180	10	470
1-метил-1-пропилмеркаптан	2820	7680	160	16 100
1-бутилмеркаптан	520	770	30	3160
Диметилдисульфид	72	1360	5	86
Диэтилсульфид	205	560	20	1820
2-этилтиофен	1070	2250	80	8850
2,5-диметилтиофен	130	1310	13	3980
Тетрагидротиофен	60	110	13	340
Диэтилдисульфид	24	80	4	76
Сумма неидентифицированных CCC	1930	4090	11	13 680
Сумма CCC*	13 300	32 000	3570	55 700

* Сумма идентифицированных CCC, за исключением сероводорода.

4.4.3. РАСЧЕТ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНОЛА В ПРОБАХ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Типовой расчет концентрации метанола в пробе НГК приведен в таблице 4.18. Из полученных данных видно, что для практически полного извлечения метанола из газообразной пробы достаточно двух поглотительных склянок. Важно, что почти 10% от найденного метанола находилось на стенках пробоотборника.

Таблица 4.18

Определение содержания метанола в пробе НГК Уренгойского ГKM

Показатель	Газ дегазации (15,68 л)			Дегазиро- ванный конденсат (1,38 л)	Внутренняя поверхность контейнера
	Поглотительные растворы				
Тип раствора	Склянка 1	Склянка 2	Склянка 3	Экстракт	Смыв метанола
Объем водного раствора, мл	50	20	30	16	20
Концентрация метанола в растворе, мг/л	3276	173	3	459	18 901
Концентрация метанола, мг/л газа (конденсата)	10,7			735,0	—
Плотность, г/см ³	1,53			730	—
Масса метанола, мг	2497			1013	378
Концентрация метанола в НГК, %масс.	0,29				

Как видно из таблицы 4.19, на стенках пробоотборника может оседать до трети всего содержащегося в пробе НГК метанола. Так как этот результат получен для пробы с минимальным содержанием метанола (0,002 %масс.), скорее всего, он обусловлен сорбцией метанола на активных местах поверхности ПО. Тем не менее четких закономерностей между содержанием метанола в пробах и степенью его сорбции на стенках пробоотборника установить не удалось. Очевидно, многое зависит от степени износа последнего — коррозия, вызванная активными компонентами проб, площадь поверхности и т. д. Приведенные данные доказывают, что отсутствие учета метанола, адсорбированного на стенках ПО, может приводить к значительным систематическим погрешностям.

Таблица 4.19

Содержание метанола в пробах НГК, отобранных с предприятий Западной Сибири

Образец	Содержание метанола, %масс.	Распределение по составляющим, %		
		ГД	ДК	Смыв со стенки
ООО «Газпром переработка Уренгой», УПКТ				
НГК Уренгойского ГKM	0,29	64,2	26,1	9,7
Входной НГК на УДК 2	0,30	61,1	25,9	13,0
Деэтанализованный конденсат 1	0,22	84,7	11,3	4,0
Деэтанализованный конденсат 2	0,03	59,7	40,1	0,2
Ямбургский НГК, с узла замера УСК	0,23	62,7	37,3	Нет данных

Образец	Содержание метанола, %масс.	Распределение по составляющим, %		
		ГД	ДК	Смыв со стенки
ООО «Газпром переработка», Сургутский ГПЗ				
Нефтегазоконденсатная смесь — сырье завода	0,18	93,7	6,3	Нет данных
ООО «Газпром добыча Ноябрьск»				
НГК Западно-Таркосалинского ГКМ	0,002	21,9	42,1	36,0

Из данных таблицы 4.19 следует, что содержание метанола в сырье Уренгойского УПКТ может достигать 0,30 %масс. Хотя основная часть метанола концентрируется в газе дегазации НГК, значительное содержание метанола в дегазированном конденсате может приводить к ухудшению качества получаемых из него ШФЛУ и сжиженных газов. Для изучения этой проблемы одновременно с отбором проб НГК на Уренгойском УПКТ отбирали и анализировали пробы получаемой из него углеводородной продукции. Полученные результаты рассмотрены в следующем разделе.

4.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕТАЛЬНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОБ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА — ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Химический состав сырья контролируется на всех этапах его добычи и переработки. При этом преследуются следующие основные цели:

- подсчет запасов углеводородного сырья (включая их изменение);
- составление проектной документации по разработке месторождений;
- разработка технологической схемы переработки сырья с учетом получения продукции требуемого качества;
- оптимизация и контроль режимов работы технологических установок и т. д.

Применение данных о полном химическом составе НГК для проведения балансовых расчетов, а также при оптимизации схем его переработки детально рассмотрено в [21]. В настоящей главе приведены лишь некоторые аспекты практического приложения разработанных методик анализа.

4.5.1. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ НОРМАТИВНОЙ БАЗЫ

Разработанные нами методики определения полного химического состава НГК не имеют российских аналогов. По-видимому, самым первым российским

НТД, содержащим методику имитированной газохроматографической разгонки, является [248] (табл. 4.20). Методики [97], [205], [206] внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФИФОЕИ).

В настоящее время СТО Газпром 5.5 [97] применяется почти во всех химико-аналитических лабораториях дочерних обществ ПАО «Газпром», а также в некоторых других компаниях (например, ПАО «Новатэк»).

Таблица 4.20

**Разработанные НТД по определению полного химического состава
нестабильного газового конденсата**

Наименование стандарта	Свидетельство об аттестации МВИ (ФГУП «ВНИИМС»)	Регистрационный код методики в ФИФОЕИ
Методика выполнения измерений компонентно-фракционного состава нестабильного конденсата применительно к Астраханскому ГКМ, 2004 [248]	№ 5-04 от 24.03.2004	—
СТО Газпром 5.5-2007 «Конденсат газовый нестабильный. Методика определения группового углеводородного и компонентно-фракционного состава» [97]	№ 23-06 от 28.04.2006	ФР.1.31.2007.03318
СТО Газпром 5.6-2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии» [205]	№ 90-06 от 15.12.2006	ФР.1.31.2007.03388
СТО Газпром 5.7-2007 «Конденсат газовый нестабильный. Определение метанола методом газовой хроматографии» [206]	№ 91-06 от 22.12.2006	ФР.1.31.2007.03926

В 2008 г. в ООО «ВНИИГАЗ» разработан СТО Газпром 5.11 [219], в котором установлены требования к качеству газового конденсата по степени его подготовки для транспортировки и переработки. С 2017 г. введено в действие Изменение № 1 СТО Газпром 5.11 [249]. Как видно из таблицы 4.21, для НГК нормируются показатели, влияющие, прежде всего, на транспортировку сырья. Параметры, которые характеризуют направление переработки НГК (компонентно-фракционный состав, содержание сероводорода и меркаптанов, плотность сырья), не нормируются. Однако эти параметры необходимы для оптимизации способа переработки газового конденсата или НГКС. В качестве основных (арбитражных) методик анализа в [219], [249] указаны методики, приведенные в таблице 4.20.

**Основные физико-химические показатели и требования
по степени подготовки НГК (в соответствии с [219], [249])**

Наименование показателя	Значение для группы		Метод испытания
	1	2	
1. Компонентно-фракционный состав	Не нормируют		По 8.7 [97], [205]
2. Массовая доля воды, %, не более	0,50	1,00	По 8.8
3. Массовая доля механических примесей, %, не более	0,05		По 8.9
4. Массовая концентрация хлористых солей, мг/дм ³ , не более	100	400	По 8.10
5. Массовая доля общей серы, %	Не более 0,01	Не нормируют, определение обязательно	По 8.11 [205]
6. Массовая доля сероводорода, %	Не определяют	Не нормируют	По 8.12 [205]
7. Массовая доля меркаптановой серы, %	Не определяют	Не нормируют	По 8.13 [205]
8. Плотность при рабочих условиях, кг/м ³	Не нормируют, определение обязательно		По 8.14
9. Кажущаяся плотность при стандартных условиях, кг/м ³	Не нормируют, определение обязательно		По 8.15
10. Давление насыщения (давление начала кипения) при $t = 37,8^{\circ}\text{C}$, кПа (мм рт. ст.), не менее:			По 8.16
зимний период	93,3 (700)		
летний период	66,7 (500)		
11. Давление насыщения (давление начала кипения) при рабочей температуре, МПа (кгс/см ²)	Не нормируют, определение по требованию		По 8.16
12. Массовая доля метанола, %	Не нормируют, определение по требованию		По 8.17 [97], [206]

4.5.2. ПРОВЕДЕНИЕ БАЛАНСОВЫХ РАСЧЕТОВ И РАСЧЕТНО-УЧЕТНЫХ ОПЕРАЦИЙ

До недавнего времени на предприятиях газовой отрасли химический состав проб НГК представляли в виде индивидуальных углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_5$ и суммы $\text{C}_{6+\text{В}}$ [250]. Для проведения геолого-разведочных работ и подсчета запасов химический состав проб НГК принято представлять в виде углеводородов $\text{C}_1\text{--C}_{5+\text{В}}$ [13], [76]–[78].

Подобное представление химического состава НГК имеет ряд недостатков. В первую очередь это сказывается на качестве проведения расчетно-учетных операций в процессе добычи и транспортировки конденсата.

В настоящее время для проведения расчетно-учетных операций на предприятиях газовой отрасли, в соответствии с СТО Газпром 5.1 [251], используют значения плотности при рабочих условиях и кажущейся плотности при нормальных условиях, рассчитанные на основе компонентно-фракционного состава НГК. Для этой цели используют данные по массовому содержанию компонентов и фракций в НГК, полученные по ММ 51-00159093-004-04 [79] (срок действия истек в 2009 г.). Допускается использовать компонентный состав НГК, определенный по другим методикам или по совокупности методик, например, СТП 36-87 [250], ГОСТ 23781 [62] (с 01.01.2010 заменен на ГОСТ 31371.(1–7) [55]–[61]), ASTM D 5134 [99], ГОСТ 10679 [111], а также использовать данные, полученные на поточных хроматографах. При этом необходимо иметь данные по плотностям при стандартных условиях и молекулярным массам не только отдельных компонентов НГК, но и псевдокомпонентов (группа соединений с близкими свойствами).

Значения плотностей фракций получают после разгонки стабилизированного конденсата на узкие фракции по ГОСТ 11011 [252] или ASTM D 2892 [87]. Плотности узких фракций стабильного конденсата, полученных после фракционной разгонки, определяют по ГОСТ 3900 [247] или ASTM D 1298 [253] с приведением значения плотности к стандартным условиям. Значения плотности высококипящих фракций рассчитывают методом экстраполяции линейной функции в координатах «плотность фракции — логарифм абсолютной температуры их кипения» в область высоких температур. Для расчета физических свойств НГК в [251] используют аналитические зависимости изменения плотности углеводородных смесей от давления и температуры, которые были получены на основе экспериментальных данных по сжимаемости и тепловому расширению реальных углеводородных смесей в широком диапазоне составов. Алгоритм расчета реализован в программном продукте Density.

Согласно базам данных для расчета физических свойств НГК, приведенным в СТО Газпром 5.1 [251], этот НТД имеет существенные ограничения, особенно в части расчета плотности и объемных свойств НГК Волго-Уральского региона. Несмотря на то что в базе данных заложены табличные значения по температуре кипения и молекулярной массе сероводорода, экспериментальных данных по физико-химическим свойствам НГК Волго-Уральского региона в [251] нет. Кроме того, в расчетах никак не учитываются значительные количества других ССС. Описанные в главах 4–5 методики анализа являются универсальными и позволяют исследовать НГК любого состава. При расчете плотности НГК (табл. 4.22) использовали экспериментальные данные по компонентно-групповому составу проб НГК (табл. 4.15), представленные в виде индивидуальных углеводородов C_1 – C_5 и групп углеводородов C_{6+B} [13], [76], [77], [250], а также в виде индивидуальных углеводородов C_1 – C_5 и групп углеводородов C_6 – C_{12+B} по разработанной нами методике. Расчет плотности НГК проводили при нормальных условиях с использованием технологической программы PRO II.

Расчет плотности НГК с использованием различных подходов

Показатель	Входной НГК на УДК-2	НГКС Сургут- ского ЗСК	НГК Западно- Таркоса- линского ГКМ	НГК АГПЗ	НГК Карачага- накского ГКМ	НГК Оренбург- ского ГКМ
$\rho_{C1-C6+B}$, кг/м ³	645,4	639,0	638,2	658,5	652,7	653,0
$\rho_{C1-C12+B}$, кг/м ³	681,8	674,5	672,4	720,0	713,9	706,6
Δ , %	5,3	5,3	5,1	8,5	8,5	7,6

Как видно из таблицы 4.22, расчет плотности НГК на основании данных по его детальному углеводородному составу приводит к существенному увеличению получаемых значений и, соответственно, увеличению расчетной массы сырья. Иными словами, представление химического состава проб НГК в виде индивидуальных углеводородов C_1-C_5 и группы углеводородов C_{6+B} , которой приписываются физические свойства гексана, приводит к систематическому занижению расчетного значения плотности нестабильного газового конденсата. Для нестабильных конденсатов сибирских месторождений занижение расчетного значения плотности достигает 5,3 %отн., а для НГК Оренбургского газо-конденсатного месторождения — 8,5%.

Полнота и точность представления исходных составов сырья оказывают решающее влияние на качество проведения балансовых расчетов при проектировании схемы переработки углеводородного сырья газоконденсатных месторождений [21]. Для получения качественных моделей и достоверного прогноза балансов переработки НГК необходимо знать не только содержание углеводородов до C_5 , но и фракционный состав его жидкой части (углеводородов C_{6+B}) вплоть до самых тяжелых фракций.

Следует отметить, что традиционно фракционный состав СГК и нефти определяют методом физической разгонки на лабораторных аппаратах колонного типа (АРН-2) с построением кривых «истинных температур кипения» (ИТК) [252] или методом постепенного испарения по Энглери. При этом часть легких углеводородов (до пентана включительно) растворяется в выделяемых при разгонке фракциях, а часть углеводородов теряется с газом дебутанизации. Обычно при проведении фракционной разгонки стабильного конденсата отбирают фракции с температурами кипения, не превышающими 350–400°C, а состав тяжелого остатка (из-за его незначительного содержания) не определяют.

В связи с этим происходит искажение информации о фракционном составе СГК, поступающего на переработку: завышение содержания легких фракций и занижение содержания тяжелых. Эти искажения состава исходного сырья приводят к завышению потенциала выхода керосиновых и дизельных фракций и занижению содержания остаточных фракций при проектировании перерабатывающего производства. Кроме того, проведение физической разгонки требует значительных временных затрат. Разработанные нами методики определения

компонентно-фракционный состав проб НГК (главы 4 и 5) позволяют получать необходимые данные за минимальное время, что является важным фактором для принятия оперативных производственных решений.

Данные о составе НГК позволяют провести расчет выхода фракций, а также построить кривую ИТК на основе информации о составе исходного продукта (рис. 4.13). При этом исключаются систематические ошибки, связанные, прежде всего, с потерей легких компонентов. На рисунках 4.14 и 4.15 в графическом виде приведены данные по компонентно-фракционному составу проб НГК Западной Сибири и Волго-Уральского региона соответственно. Для наглядности при построении вышеуказанных зависимостей для серосодержащих проб НГК не учитывали массовую долю индивидуальных ССС (за исключением сероводорода). Как видно из рисунков 4.14 и 4.15, в пробах НГК северных месторождений массовая доля метана ($T_{\text{кип}} = -161,5^{\circ}\text{C}$) и этана ($T_{\text{кип}} = -88,6^{\circ}\text{C}$) достигает 6,5 и 11 %масс. соответственно, а в пробах серосодержащих НГК доля этих компонентов значительно ниже (0,5–2 %масс.). В то же время по содержанию высококипящих фракций (например, от 400°C до конца кипения) пробы серосодержащих НГК близки к Ачимовскому НГК Уренгойского ГКМ. Исходя из данных по компонентно-фракционному составу исследованных проб НГК, рассчитан потенциальный выход целевых фракций (рис. 4.16).

В настоящее время газоперерабатывающие предприятия все чаще принимают на переработку смесь сырья различного типа, например конденсаты валанжинских и ачимовских залежей и нефть нефтяных оторочек, составы которых существенно отличаются друг от друга.

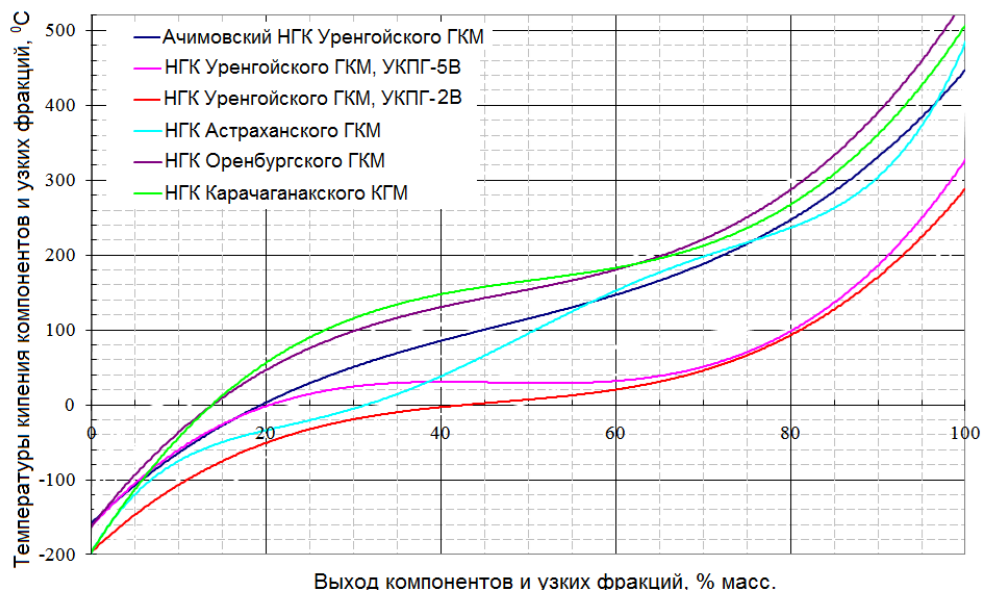


Рис. 4.13

Кривые истинных температур кипения проб НГК, построенные на основе газохроматографических данных по их компонентно-фракционному составу (табл. 4.16)

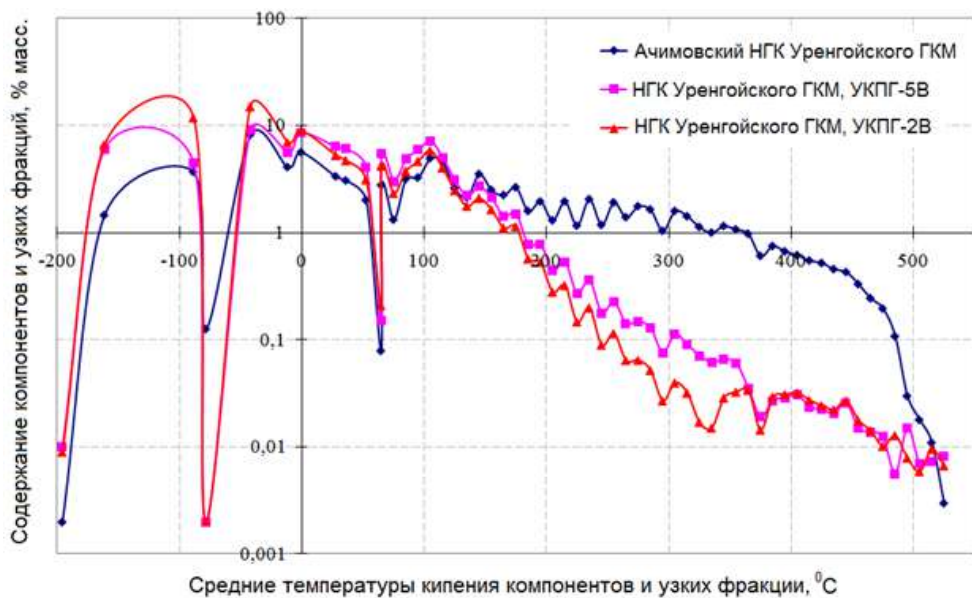


Рис. 4.14

Содержание компонентов и узких фракций в образцах НГК месторождений Западной Сибири

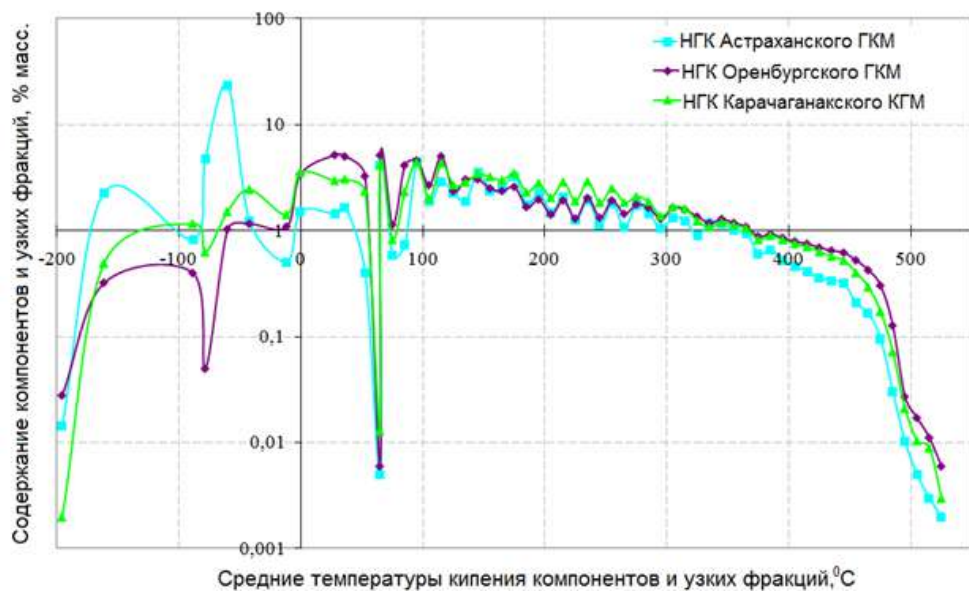


Рис. 4.15

Содержание компонентов и узких фракций в образцах НГК Волго-Уральского региона

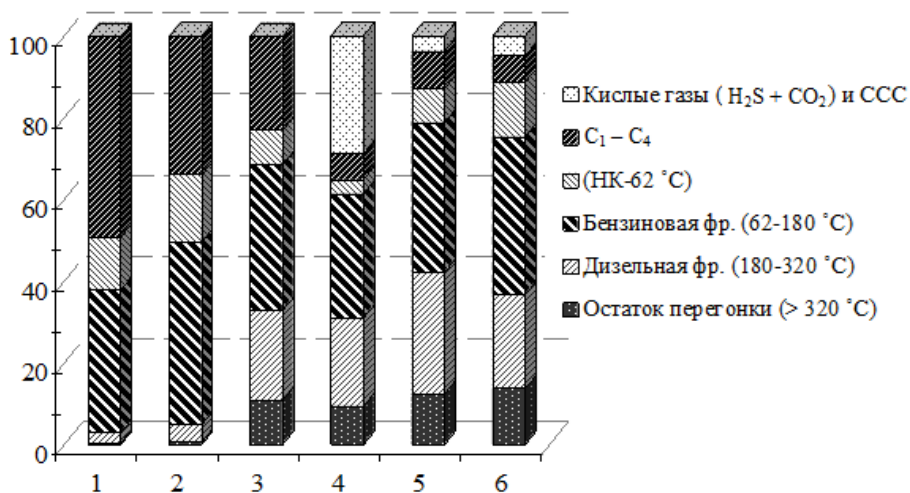


Рис. 4.16

Потенциальный выход фракций товарных продуктов, %масс.:

- 1 — НГК Уренгойского ГKM (УКПГ-2В); 2 — НГК Уренгойского ГKM (УКПГ-5В);
 3 — Ачимовский НГК Уренгойского ГKM; 4 — НГК Астраханского ГKM;
 5 — НГК Карачаганакского ГKM; 6 — НГК Оренбургского ГKM.

Детальное изучение состава такого сырья позволяет оптимизировать технологию его переработки (варьировать соотношения поступающих потоков, изменять технологические параметры применяемых процессов и т. д.). Экспериментальные результаты по компонентно-фракционному составу НГК могут быть использованы для разработки адекватных компьютерных моделей, а также для расчета материальных балансов (в целом и по отдельным технологическим узлам) УКПГ и перерабатывающих предприятий [21].

Например, при обследовании УКПГ-8В ООО «Газпром добыча Уренгой» [254] были определены составы проб газа и НГК, отобранных на всех ступенях сепарации и разделения фаз (на сепараторе первой ступени С-1, низкотемпературном сепараторе С-2, соответствующих разделителях углеводородных и водных фаз Р-1, Р-2), а также товарных продуктов. Полученные экспериментальные данные, наряду с промысловыми данными по балансам и режимам работы установки, были использованы специалистами ООО «ТюменНИИгипрогаз» для разработки и адаптации компьютерной модели УКПГ-8В. Адекватность полученной модели подтверждают результаты сопоставления экспериментальных и расчетных данных (использовали систему технологического моделирования «ГазКондНефть» Института газа АН Украины) по составам сырьевых потоков и продуктов. Как видно из таблицы 4.23 (часть тех же данных приведена в графическом виде на рисунке 4.17), между экспериментальными и расчетными данными по основным углеводородным компонентам проб НГК наблюдается хорошее соответствие. Хотя для узких высококипящих фракций с содержанием ниже 0,1 %масс. различия могут быть значительными, они не оказывают существенного влияния на свойства продуктов.

Таблица 4.23

Сравнение экспериментальных и расчетных (по модели) составов потоков установок промышленной подготовки сырья
валанджинских залежей УКПГ-8В ООО «Газпром добыча Уренгой» [254]

Компонент/ фракция	Сепаратор С-1		Разделитель Р-1		Сепаратор С-2		НГК товарный	
	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет
1	2	3	4	5	6	7	8	9
CH ₄	79,257	79,806	81,062	80,386	84,086	85,135	83,992	85,134
C ₂ H ₆	7,608	7,644	9,297	8,799	7,927	7,619	7,918	7,619
C ₃ H ₈	4,519	4,460	4,638	4,652	4,018	3,711	3,959	3,711
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,460	1,431	1,270	1,332	1,020	0,898	1,020	0,898
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,680	1,677	1,270	1,502	1,020	0,894	1,020	0,894
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,770	0,737	0,390	0,581	0,290	0,231	0,290	0,231
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	0,690	0,659	0,310	0,499	0,200	0,164	0,200	0,164
N ₂	0,900	0,905	0,600	0,569	0,980	0,971	0,980	0,971
CO ₂	0,160	0,160	0,140	0,185	0,100	0,167	0,170	0,167
CH ₃ OH	0,029	0,008	0,035	0,011	0,039	0,027	0,021	0,027
45–60	0,554	0,500	0,076	0,352	0,028	0,081	0,038	0,081
60–70	0,438	0,387	0,328	0,255	0,091	0,042	0,123	0,042
70–80	0,269	0,237	0,099	0,148	0,024	0,019	0,032	0,019
80–90	0,375	0,327	0,118	0,193	0,028	0,018	0,038	0,018
90–100	0,245	0,209	0,116	0,117	0,038	0,008	0,051	0,008
100–110	0,553	0,463	0,129	0,245	0,046	0,012	0,062	0,012
110–120	0,190	0,154	0,056	0,077	0,028	0,003	0,038	0,003
120–130	0,105	0,084	0,023	0,039	0,015	0,001	0,020	0,001
130–140	0,059	0,047	0,024	0,021	0,015		0,020	

1	2	3	4	5	6	7	8	9
140–150	0,054	0,041	0,013	0,017	0,004		0,006	
150–160	0,033	0,025	0,008	0,009	0,002		0,002	
160–170	0,021	0,015		0,005				
170–180	0,014	0,010204		0,003				
180–190	0,006	0,004		0,001				
190–200	0,006	0,004		0,001				
200–210	0,002	0,002		0,000				

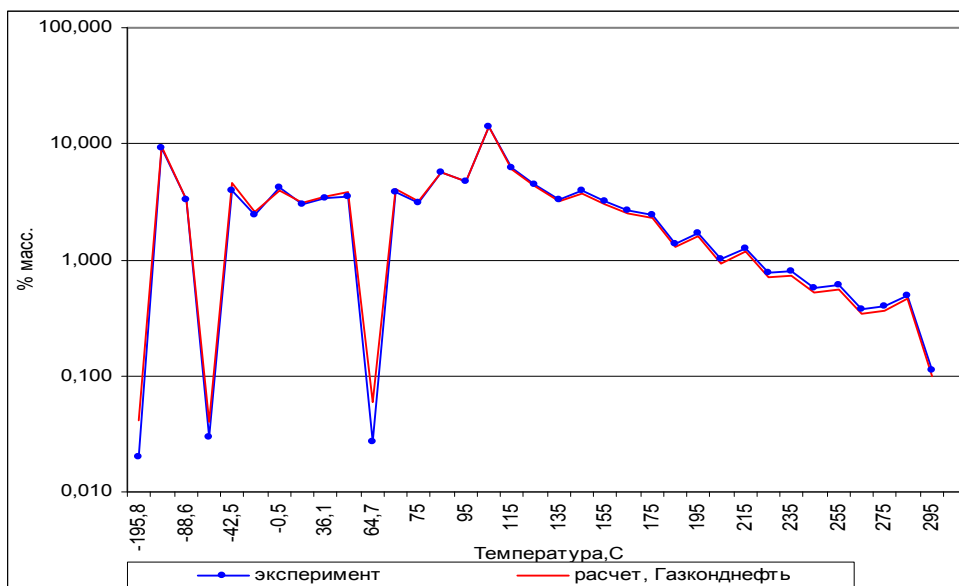


Рис. 4.17

Сравнение расчетных и экспериментальных концентраций компонентов и фракций в потоке НГК из входного сепаратора С-1 [254]

4.5.3. ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКАХ

Необходимо подчеркнуть, что в [254] сопоставление экспериментальных и расчетных данных проводилось по *полному составу* продуктов технологического цикла переработки пластового газа, включая содержание метанола. Решение такой задачи стало возможным только благодаря разработке единой экспериментальной методики определения метанола в газообразных и жидких углеводородных продуктах. Показано, что относительное распределение метанола между товарным ГГП, товарным НГК и отработанным водно-метанольным раствором из разделителя Р-1 УКПГ-8В составляет 34, 51 и 15% соответственно. Таким образом, максимальные безвозвратные потери метанола происходят с потоком товарного НГК. Важно, что при его последующей переработке на Уренгойском УПКТ ООО «Газпром переработка» наличие метанола может приводить к ухудшению качества товарной продукции, в частности СУГ.

Как видно из таблицы 4.23, расчетные содержания метанола по порядку величины совпадают с экспериментальными данными. Наилучшая сходимость результатов получена для товарного НГК. Однако для большинства исследованных потоков экспериментальные данные выше, чем расчетные (до 3,6 раза — для НГК на входном сепараторе). Хорошо известно, что в таких системах очень распространено образование весьма стабильных тонкодис-

персных эмульсий [255]. Широко применяемые системы технологического моделирования позволяют рассчитывать только *равновесные* значения содержания метанола. Для оценки содержаний метанола, находящегося в анализируемом НГК в тонкодисперсном виде, они не могут быть использованы *в принципе*. В свою очередь, путем сопоставления экспериментальных и расчетных данных можно оценить долю метанола, содержащегося в НГК в растворенном в углеводородном флюиде виде и в виде эмульсии. Только на основе такой информации можно проводить работы по усовершенствованию процессов регенерации метанола при разработке газоконденсатных месторождений.

Глава 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗГАЗИРОВАНИЯ ПРОБЫ (ПУТЕМ ВВОДА ПРОБЫ В ХРОМАТОГРАФ ПОД ДАВЛЕНИЕМ)

Длительность определения химического состава НГК методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием проб составляет 5–8 ч [13], [76]–[78]. Между тем в последнее время интенсивно развивается подход, при котором непосредственно в газовый хроматограф подается проба, находящаяся под высоким давлением (например, [73]). Его применение позволяет одновременно решить сразу несколько задач, основной из которых является резкое сокращение времени анализа с одновременным улучшением его метрологических характеристик. Однако при этом возникает довольно сложная техническая проблема, а именно необходимость обеспечить хорошо воспроизводимый ввод в хроматограф микрообъемов проб НГК (0,1–2 мкл), находящихся в жидком состоянии под давлением порядка 10 МПа. Аналогичные задачи возникают при изучении фазовых равновесий [256], а также при конструировании жидкостных хроматографов высокого давления [257] и поточных газовых хроматографов [258], [259]. Поэтому в этой области проводятся интенсивные исследования [260].

5.1. ДОЗАТОРЫ ДЛЯ ПРЯМОЙ ПОДАЧИ ПРОБ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

Основные сложности при подаче в хроматограф находящихся под высоким давлением проб представляет достижение герметичности системы, а также минимизация погрешности ввода. Устройство используемого в [73] дозатора не описано. Единственная деталь — указано, что он должен выдерживать давление, которое на 1,379 МПа превышает давление паров пробы при температуре дозатора.

Поворотные краны-дозаторы. Данное устройство содержит металлическую петлю известного объема, через которую прокачивают анализируемую пробу (рис. 5.1, 5.2). При повороте головки дозатора петля с пробой коммуницируется со входом в газохроматографический тракт, в который проба подается потоком газа-носителя. В настоящее время это наиболее распространенный способ ввода проб под давлением в газовые хроматографы. Обычно такие краны рассчитаны на жидкости с давлением до 3 МПа, что вполне достаточно для дозирования проб СУГ, давление насыщенных паров которых не должно превышать 1,6 МПа при 45°C [171], [223]. Использование поворотных кранов-дозаторов применительно к анализу СУГ рассмотрено в [262].

Фирма VICI (США), которая является одним из крупнейших в мире производителей систем ввода проб для газовых и жидкостных хроматографов, изготавливает краны-дозаторы, выдерживающие давление до 7 МПа. Поворотные краны этой же фирмы для высокоэффективной жидкостной хроматографии рассчитаны на давление до 34 МПа. Причем, согласно [263], они могут быть использованы в качестве дозаторов и в газовой хроматографии. Фирмой VICI разработаны также краны для ультравысокоэффективной жидкостной хроматографии, рассчитанные на еще более высокое давление — до 138 МПа [264].

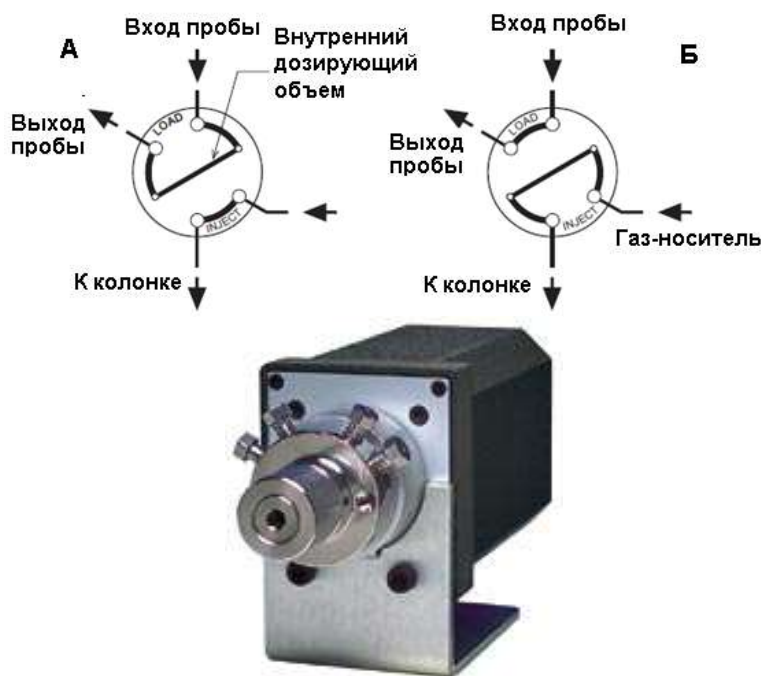


Рис. 5.1

Типовой четырехходовой кран с внутренним дозирующим объемом [261]:

А — положение крана «отбор пробы»; Б — положение крана «анализ».

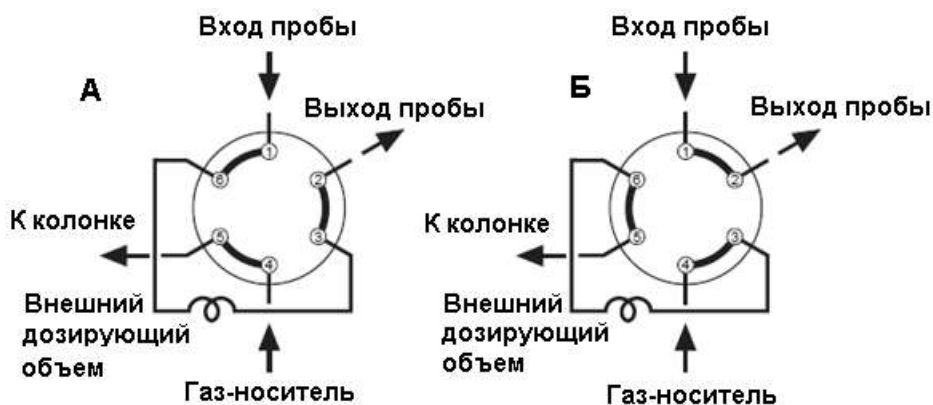


Рис. 5.2

Схема типового шестиходового крана с внешним дозирующим объемом [261]:

А — положение крана «отбор пробы»; Б — положение крана «анализ».

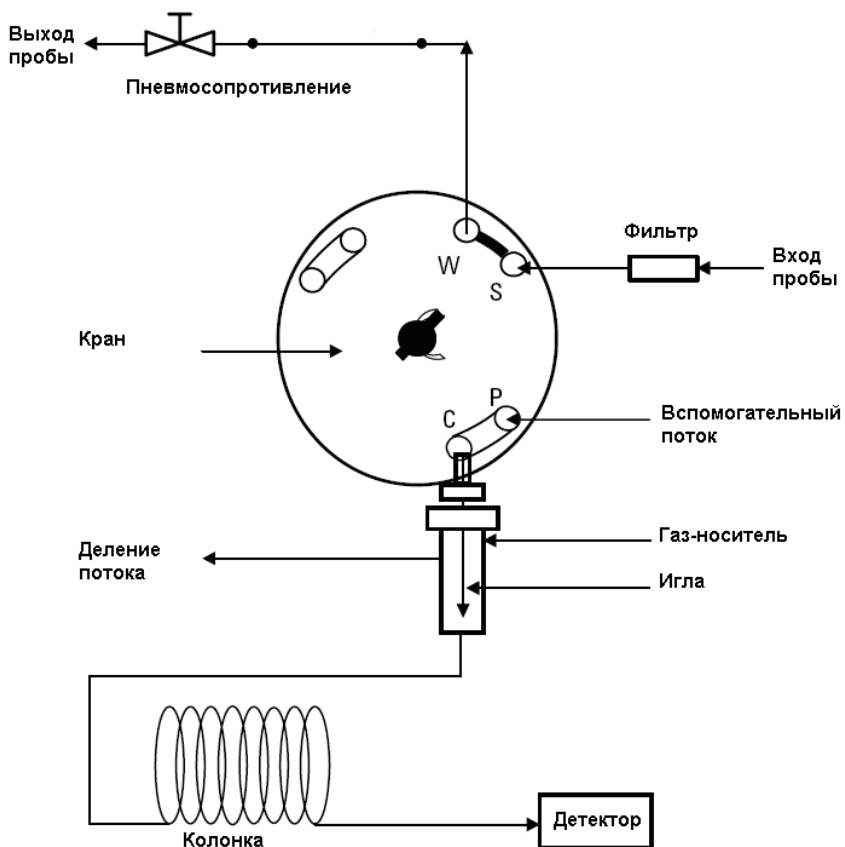


Рис. 5.3

Схема блока подачи проб под давлением [263]

Основной недостаток поворотных кранов-дозаторов проявляется при анализе проб, содержащих сильно различающиеся по своим свойствам компоненты. При вводе НГК в линию газа-носителя «тяжелая» часть пробы может частично оставаться в жидкой фазе. В результате в инжектор хроматографа будет попадать непредставительная (обогащенная легкими компонентами) проба, что приведет к искажению получаемых результатов анализа.

Оригинальную конструкцию блока подачи пробы в хроматограф под высоким давлением разработала фирма Agilent (США) [263]. Дозатор состоит из четырехходового поворотного крана подачи жидкой пробы и подвижной иглы. Блок используется как обычный жидкостной автодозатор с тем отличием, что игла из испарительной камеры полностью не удаляется (рис. 5.3). Допустимое для такого дозатора давление ограничивается моделью используемого в его конструкции поворотного крана. В работе [263] использовали поворотные краны фирмы VICI для газовой и жидкостной хроматографии с ограничением по давлению 7 и 34 МПа соответственно. Дозатор применяли для анализа сжиженного природного газа, СУГ и определения углеводородов C_5 – C_{40} в стандартном образце для ASTM D 2887, растворенном в сероуглероде.

Шприцы высокого давления. Шприцы фирмы VICI [265] позволяют с помощью переходников с резьбовыми соединениями отбирать пробы при давлении до 3,45 МПа непосредственно из пробоотборника (или установки для изучения фазовых равновесий), удерживать их в шприце и вводить в хроматограф через обычный испаритель. Хотя допустимое давление недостаточно велико для анализа НГК, данный способ ввода пробы в хроматограф имеет важное преимущество — разделение зоны дозирования и зоны испарения, т. е. необходимый объем пробы, отобранной при комнатной температуре, может быть введен непосредственно в испаритель, нагретый до температуры, необходимой для полного испарения всей пробы. Вторым существенным достоинством данного подхода является возможность подавать в хроматограф пробы разного объема (объем пробы, подаваемой поворотным краном-дозатором, фиксирован). Однако примеры использования данного способа для ввода углеводородных проб под высоким давлением в газовый хроматограф нам не известны.

Система инжектирования под сверхвысоким давлением (Ultra-High Pressure Injector System). Данное устройство фирмы VICI [266] включает в себя шесть игольчатых клапанов с пневмоприводами, которые в сочетании с линиями подачи пробы и газа-носителя имитируют структуру поворотного крана (рис. 5.4). Такая система ввода проб предназначена для решения специальных исследовательских задач при давлении до 276 МПа. Очевидно, что при отсутствии альтернативных подходов приходится мириться со сложностью данного устройства, которая негативно отражается как на его стоимости, так и надежности. Однако применительно к решению такой относительно простой задачи, как анализ НГК, использование данной системы вряд ли оправдано. К тому же система инжектирования под сверхвысоким давлением характеризуется теми же недостатками, которые характерны для поворотных кранов-дозаторов (фиксированный объем подаваемой пробы и ее частичное фракционирование в процессе анализа).

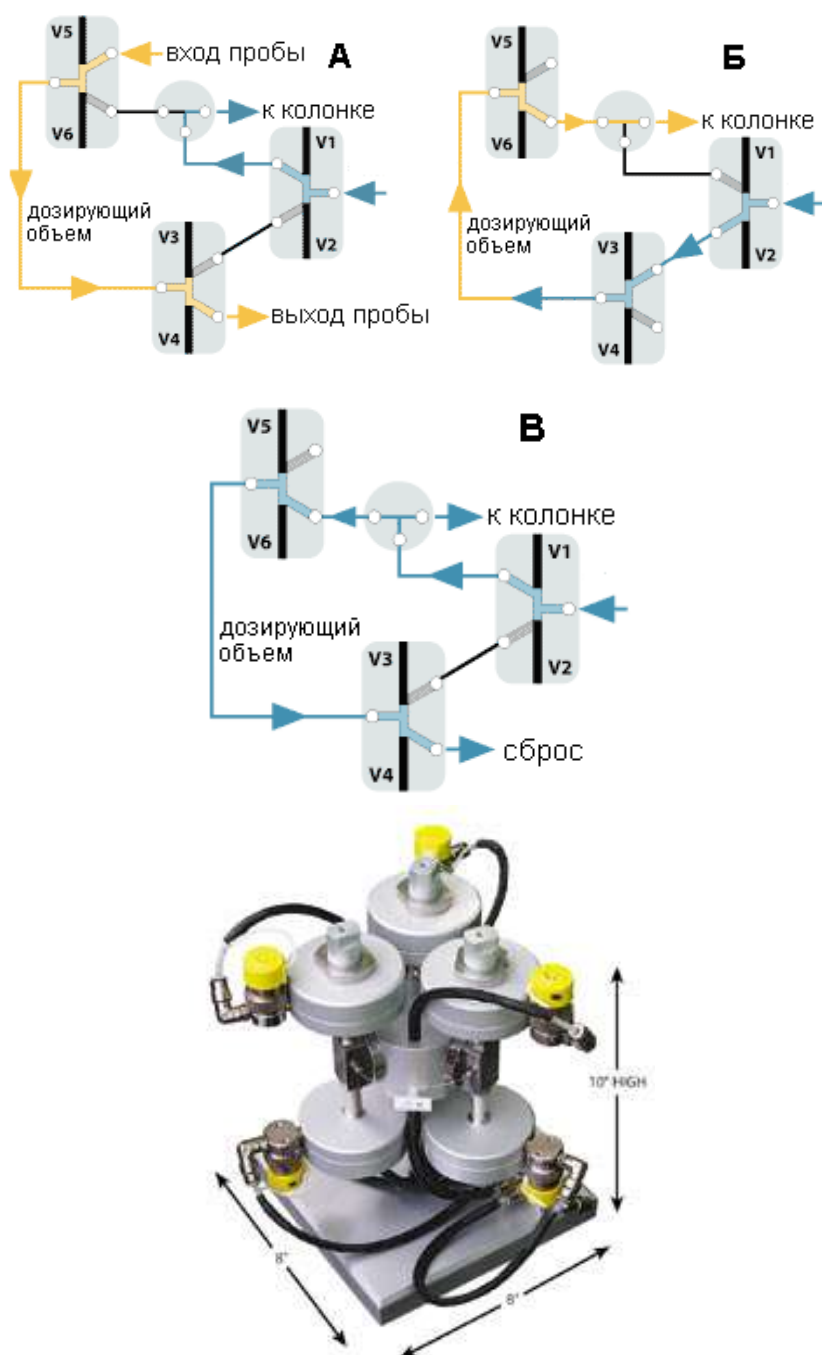


Рис. 5.4

Система инжестирования под сверхвысоким давлением [266]:
 А — положение «отбор пробы»; Б — положение «ввод пробы»;
 В — положение «продувка системы».

Быстрый потоковый дозатор пробы (rapid on-line sampler-injector — ROLSI). Данный оригинальный блок запатентован фирмой ARMINE (Франция) и производится фирмой EIF (Франция). Модификация дозатора ROLSI III разработана для проведения анализа в потоке проб с температурой до 600°C, находящихся под давлением до 100 МПа [267] (рис. 5.5).

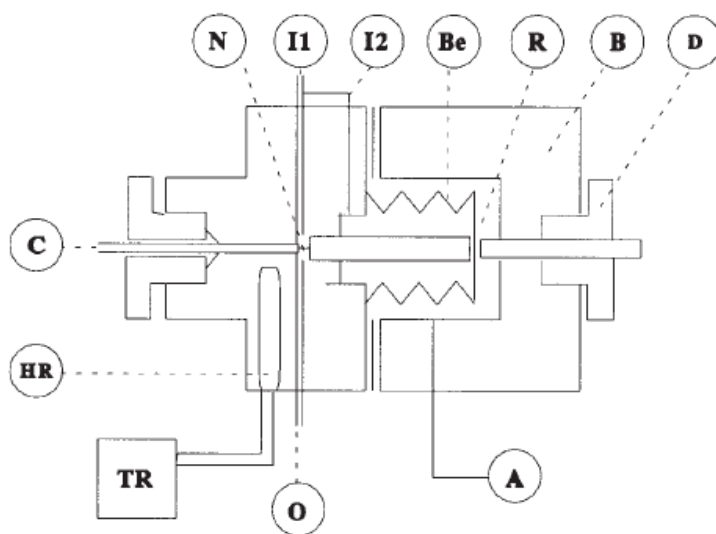


Рис. 5.5

Внешний вид и схема быстрого потокового дозатора пробы ROLSI III [267]:

- А — вход воздуха; В — корпус крана; Ве — сиффон; С — капилляр;
 D — регулирующий винт; HR — нагревающее сопротивление; I1, I2 — вход газа-носителя;
 N — микроигла; O — выход газа-носителя, R — камера расширения;
 TR — регулятор температуры.

При использовании данной модели, оборудованной пневматическим приводом, капилляр С подсоединяют к линии пробы, газ-носитель подается через вход П на выход О. Роль запорного устройства выполняет микроигла N, установленная на движущемся стержне. В исходном состоянии этот стержень поддавливается мощной пружиной, что обеспечивает блокировку капилляра С микроиглой N. При подаче сжатого воздуха через вход А стержень с микроиглой N перемещается и часть пробы из открытого капилляра попадает в поток газа-носителя. Объем подаваемой пробы можно варьировать с помощью винта D, регулирующего ход стержня, а также путем изменения времени открытия крана.

ROLSI IV отличается от предыдущей модели использованием электромагнитного привода (рис. 5.6). Он рассчитан на эксплуатацию при давлении до 80 МПа и температуре до 250°C для не содержащих воду проб и до 20 МПа и 200°C при наличии в пробах воды.

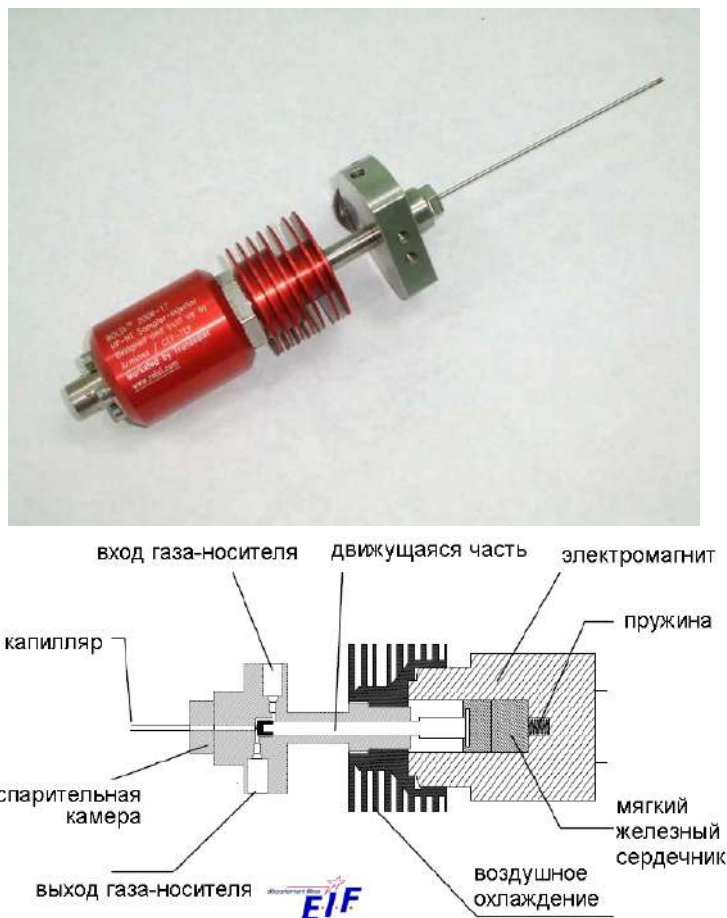


Рис. 5.6

Внешний вид и схема быстрого потокового дозатора пробы ROLSI IV [256]

Все рабочие части дозатора ROLSI выполнены из металла, не содержат уплотнительных материалов и не нуждаются в смазке. Поэтому срок его службы достигает нескольких миллионов циклов, причем без необходимости дополнительного обслуживания [267]. При анализе НГК с использованием данного устройства, как и с поворотными кранами, может возникнуть проблема фракционирования пробы в линии между дозатором и инжектором хроматографа. Кроме того, при одних и тех же заданных параметрах дозатора объем вводимой пробы может несколько различаться для проб с разной вязкостью.

Поршневые краны. Основным компонентом поршневого крана является шток с канавкой, через которую прокачивается поток пробы под рабочим давлением (рис. 5.7). При подаче пробы в хроматограф шток с канавкой, в которой содержится известный объем анализируемой пробы, перемещается в испарительную камеру. Важным достоинством поршневого крана является быстрый перенос всего объема пробы в зону испарения, что сводит к минимуму эффект фракционирования. Основным недостатком поршневого крана является невозможность изменения объема подаваемой в хроматограф пробы.

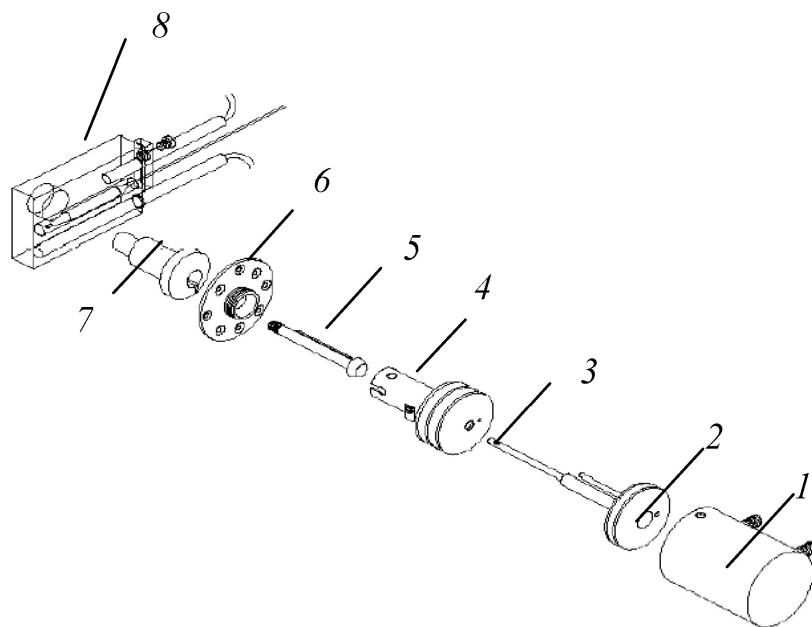


Рис. 5.7

Блок ввода пробы фирмы «Сименс»:

- 1 — корпус пневмопривода; 2 — шток крана; 3 — дозирующий объем (канавка штока);
4 — корпус крана; 5 — испаритель; 6 — фиксирующая гайка;
7 — корпус испарительной камеры; 8 — корпус с нагревательными элементами и датчиками.

Поршневые краны широко используют в поточных хроматографах, применяемых для определения состава углеводородного сырья и продукции в автоматическом режиме [258], [259]. Аналогичный блок PLIS (Pressurized Liquid Injection System — система подачи жидкости при повышенном давлении), ис-

пользованный в конструкции лабораторного хроматографа [268], успешно прошел тест при гидростатическом давлении 41,4 МПа. Правда, изготовители гарантируют отсутствие утечки гелия при его использовании в динамическом режиме при давлении, не превышающем 8,27 МПа. Стандартная версия PLIS обеспечивает надежное определение углеводородов до C_{14} . Для определения более высококипящих углеводородов (до C_{44}) канал, в котором перемещается шток с канавкой, нагревают за счет омического сопротивления со скоростью $400^{\circ}\text{C}/\text{с}$ до температуры порядка 350°C . Данная модификация блока носит название HPLIS (Heated Pressurized Liquid Injection System) (рис. 5.8).

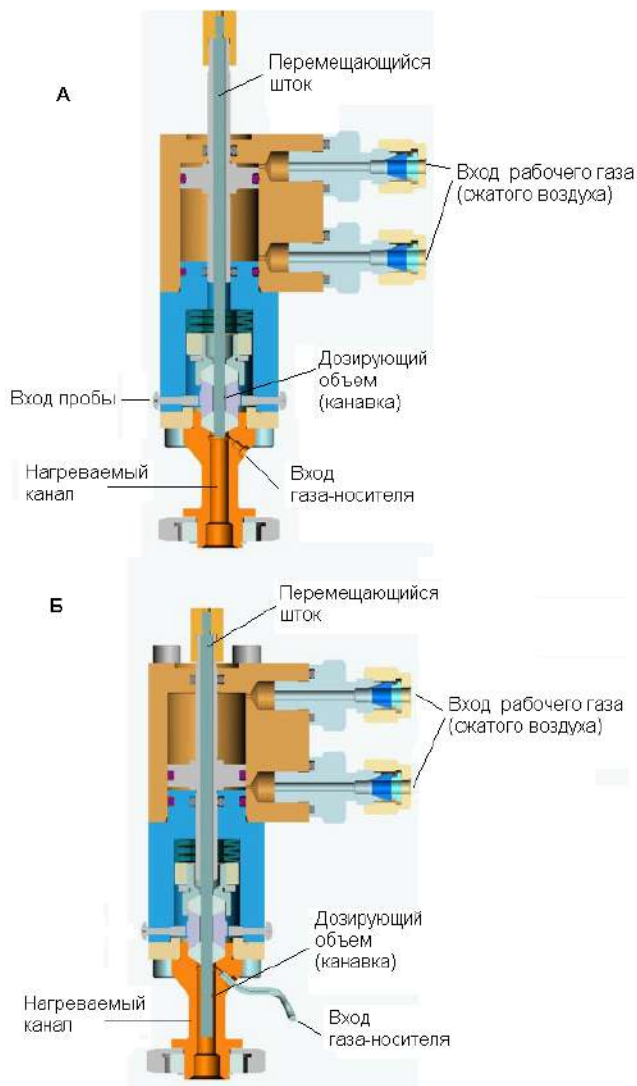


Рис. 5.8

Поршневой кран HPLIS:

А — верхнее положение поршня; Б — нижнее положение поршня.

Разработанный дозатор применяли для решения широкого круга задач — от определения углеводов C_6 – C_{44} в стандартном образце состава до определения индивидуальных ССС в легких углеводородах [268]. Блоки HPLIS производятся фирмой Transcendent Enterprises Inc. (Канада).

В российской практике прямой ввод НГК под высоким давлением в хроматограф практически не развивался — нам не удалось найти соответствующих публикаций. Разработку экспрессных методик анализа проб НГК (включая смеси НГК с нефтью) без их предварительного разгазирования проводили в тесной кооперации с ведущим российским производителем газохроматографического оборудования — ЗАО СКБ «Хроматэк» (г. Йошкар-Ола).

В ЗАО СКБ «Хроматэк» разработан кран поршневого типа (КрПТ), близкий по конструкции к блоку, представленному на рисунке 5.7. Установка такого блока на газовый хроматограф «Кристалл 5000» позволяет проводить прямой анализ проб НГК, находящихся под давлением до 10 МПа. В принципе кран поршневого типа сконструирован таким образом, чтобы в режиме «ввод пробы» его температура не отличалась от комнатной. Однако экспериментальные исследования показали, что нахождение КрПТ рядом с испарителем хроматографа, нагретым до температуры порядка 300°C, может приводить к нагреву пробы до ее введения в хроматограф до температуры около 45°C. Поэтому выпускаемый в настоящее время блок ввода с КрПТ оснащен системой водяного охлаждения.

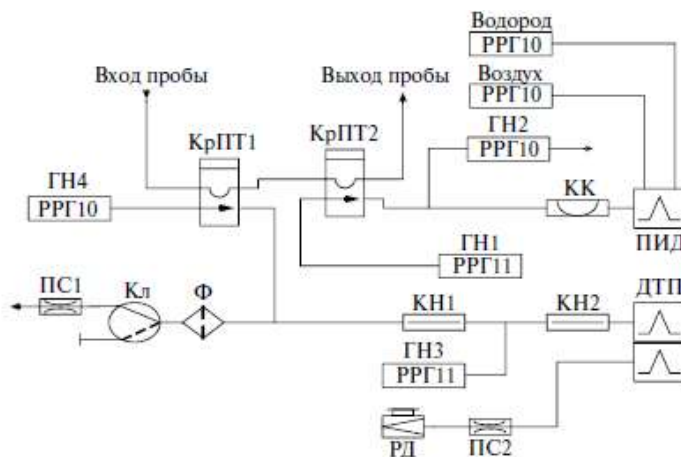
5.2. КОНФИГУРАЦИИ ГАЗОВЫХ ХРОМАТОГРАФОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОБ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ

5.2.1. БЛОК-СХЕМА АНАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА

Нестабильный газовый конденсат — обобщающее название для большой группы сырья, свойства которого варьируются в весьма широком диапазоне. С точки зрения газохроматографического определения состава проб НГК под давлением целесообразно выделить в отдельную группу деэтанализованного конденсата. Данный НГК почти не содержит неорганические газы, а суммарное содержание в нем метана и этана, согласно [269], не превышает 0,8 %масс. Определение состава деэтанализованного конденсата возможно с использованием сравнительно простого и дешевого газового хроматографа с одной колонкой и одним детектором [9].

Для проведения анализа НГК любого состава разработан универсальный анализатор, оборудованный двумя КрПТ (рис. 5.9).

Положение кранов КрПТ1 и КрПТ2 «Отбор» («Обратная продувка»)



Положение кранов КрПТ1 и КрПТ2 «Анализ»

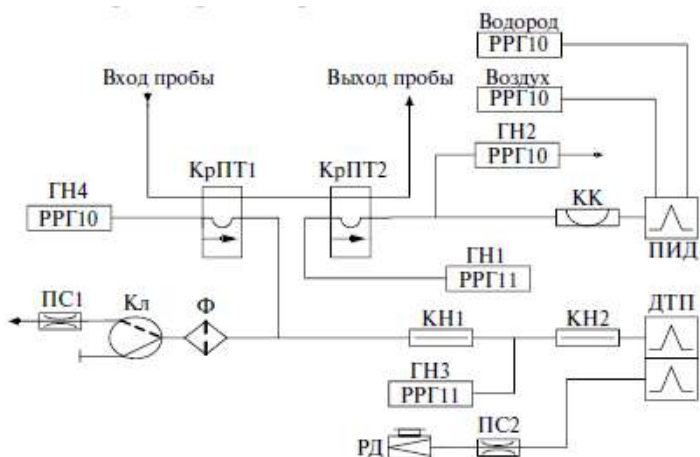


Рис. 5.9

Схема универсального газового хроматографа (детекторы — ДТП и ПИД) для определения компонентно-фракционного состава НГК:

КрПТ1 — кран поршневого типа, подающий пробу в насадочные колонки;

КрПТ2 — кран поршневого типа, подающий пробу в капиллярную колонку;

КК — капиллярная колонка; КН1 — предколонка; КН2 — основная насадочная колонка;

ГН — газ-носитель; РРГ-11 — электронный регулятор давления;

РРГ-10 — электронный регулятор расхода; Кл — клапан; ДП — делитель потока;

ПС — пневмосопротивление; РД — регулятор давления; Ф — фильтр.

Анализ проводят параллельно на двух хроматографических трактах — с капиллярной колонкой КК (объем пробы 0,5–1,0 мм³; детектор — ПИД) и насадочными колонками КН1 и КН2 (объем пробы 0,2–0,5 мм³; детектор — ДТП); полученные результаты объединяют. Водяное охлаждение КрПТ обеспечивает сохранение пробы в жидкофазном состоянии. Анализатор оборудован системой

охлаждения термостата колонок до температуры 0°C (как и его одноканальный аналог). Использовали насадочные хроматографические колонки из нержавеющей стали длиной 0,3 м (предколонка) и 2 м, внутренним диаметром 2 мм, заполненные полимерным адсорбентом Haysep Q или Porapak Q (фракции 0,15–0,18 мм), а также капиллярные хроматографические колонки DB-1, CP-Sil 5 CB длиной 30 м, внутренним диаметром 0,53 мм (толщина слоя НФ на основе 100%-диметилполисилоксана — 1,5 мкм).

Анализ на насадочных колонках КН1 и КН2 проводят в изотермическом режиме (100–120°C), применяя обратную продувку предколонки потоком газа-носителя без регистрации суммарного пика тяжелых углеводородов. На основной насадочной колонке углеводороды разделяются на отдельные компоненты до пропана включительно. На этой же колонке определяют неорганические газы (азот, диоксид углерода, сероводород), а также метанол. Концентрации азота, диоксида углерода, метана, этана и пропана рассчитывают методом абсолютной градуировки.

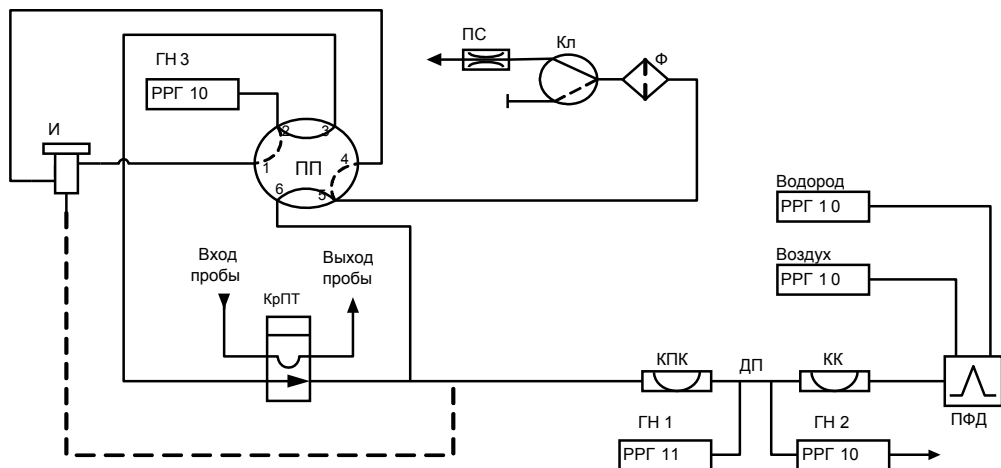
Одновременно с анализом части пробы на насадочных колонках другая часть пробы подается из испарительной камеры КрПТ 2 (нагретой до 320°C) в капиллярную колонку. Определения проводят в режиме программирования температуры колонки от 0 до 320°C. На этой колонке определяют углеводороды от бутана и выше (до C₄₄), а также фракционный состав углеводородов C_{6+В}.

5.2.2. БЛОК-СХЕМА АНАЛИЗАТОРА И ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕСТАБИЛЬНОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ С ВВОДОМ ПРОБЫ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Для прямого определения примесей ССС (включая сероводород при его концентрации менее 0,1 %масс.) в пробах НГК использовали анализатор, оборудованный КрПТ с системой водяного охлаждения, предколонкой (длиной 0,5 м) для удаления высококипящих компонентов пробы, капиллярной колонкой GS-GasPro из кварцевого стекла (длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм) и ПФД (рис. 5.10). В дополнение к КрПТ анализатор оборудован испарителем для проведения градуировки по газовым стандартным образцам. Для перевода анализатора в режим подачи пробы через испаритель необходимо переподсоединить предколонку и переключить поток газа-носителя с КрПТ на испаритель.

Для определения примесей серооксида углерода на фоне высоких содержаний сероводорода оптимальной хроматографической колонкой является GS-GasPro (см. гл. 3). Установлено, что при соотношениях серооксида углерода и сероводорода порядка 1 : 500, характерных для НГК Астраханского и Оренбургского ГКМ, только при использовании колонки GS-GasPro достигается приемлемое разделение соответствующих пиков на хроматограмме (рис. 5.11).

Положение крана КрПТ в режиме «Отбор» («Обратная продувка»)



Положение крана КрПТ в режиме «Анализ»

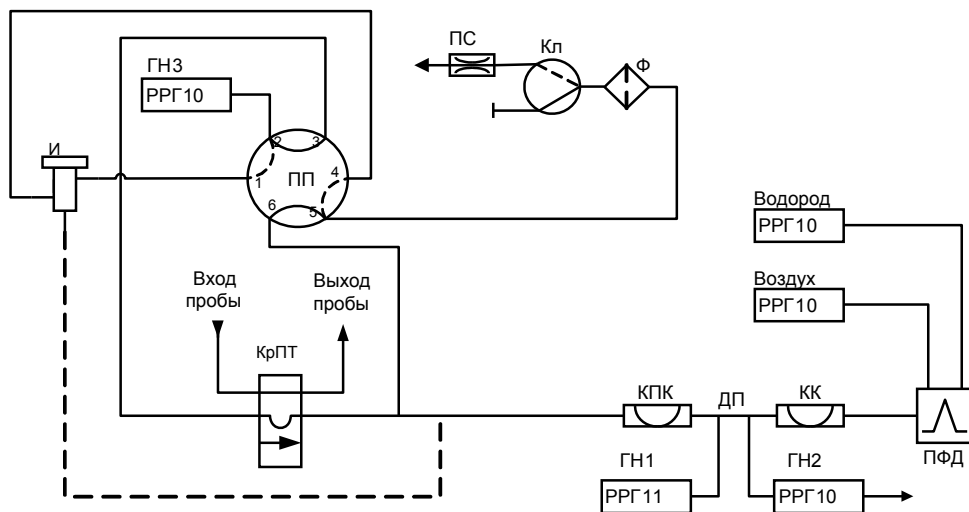


Рис. 5.10

Схема газового хроматографа (детектор — ПФД)

для определения серосодержащих соединений в НГК:

КрПТ — кран поршневого типа, подающий пробу на капиллярные колонки;

ПП — переключатель газовых потоков; КПК — капиллярная предколонка;

КК — основная капиллярная колонка; РРГ-11 — электронный регулятор давления;

РРГ-10 — электронный регулятор расхода; ГН — газ-носитель;

Кл — клапан; ДП — делитель потока; ПС — регулируемое пневмосопротивление хроматографа; Ф — фильтр; И — испаритель.

Используемый нами детектор (ПФД) обладает не очень высокой селективностью по отношению к углеводородам (10^4 – 10^5). Поэтому при разработке методики определения ССС необходимо было минимизировать влияние углеводородов на величину их хроматографических пиков.

Для оценки степени перекрывания пиков углеводородов с пиками ССС в схему прибора был включен ПИД упрощенной конструкции (ПИД-датчик), в который попадают продукты сгорания анализируемой пробы сразу после ПФД. Для оптимальной работы ПФД необходим избыток водорода, в то время как для оптимальной работы ПИД необходим избыток воздуха. Поэтому ПИД-датчик используют не для количественного определения углеводородов, а для определения положения их пиков. В ходе экспериментальных исследований установлено, что капиллярная колонка типа GS-GasPro обеспечивает хорошее отделение пиков ССС от пиков углеводородов в диапазоне концентраций, характерных для НГК, и исключает возможность «гашения» сигнала детектора атомами углерода.

Так как ПФД малоприспособлен для определения высокой концентрации сероводорода, с его помощью определяют до 0,1 %масс. сероводорода в пробе (одновременно с остальными ССС). При концентрации сероводорода в пробе свыше 0,1 %масс. используют подход, аналогичный используемому при анализе ГС и ПНГ (см. гл. 3). При этом сероводород определяют с помощью ДТП методом газoadсорбционной хроматографии одновременно с неорганическими газами и легкими углеводородами. На данном этапе работы основное внимание уделяли оптимизации температуры испарителя, времени обратной продувки предколонки и определению оптимального объема пробы, подаваемой в хроматограф.

Температура испарителя должна обеспечивать возможно более полное испарение всех компонентов пробы, но не вызывать их термического разложения. При анализе проб НГК установлено, что повышение температуры испарителя выше 180°C приводит к появлению пика неправильной формы между метил- и этилмеркаптанами (рис. 5.12).

Площадь пика возрастает пропорционально температуре испарителя:

Температура испарителя, °C	180	200	230	250	300	350
Площадь пика неидентифицированного ССС, у. е.	0	10	186	333	2222	7319

Можно предположить, что этот пик вызван продуктами разложения труднолетучих ССС неизвестной природы. Для предотвращения его появления использовали температуру испарителя 180°C.

Значение времени обратной продувки определяется в первую очередь свойствами соединений, которые необходимо определять в анализируемой пробе. В пробах НГК могут содержаться серосодержащие соединения от самых летучих (сероводород) до труднолетучих, определение которых методом газовой хроматографии проблематично.

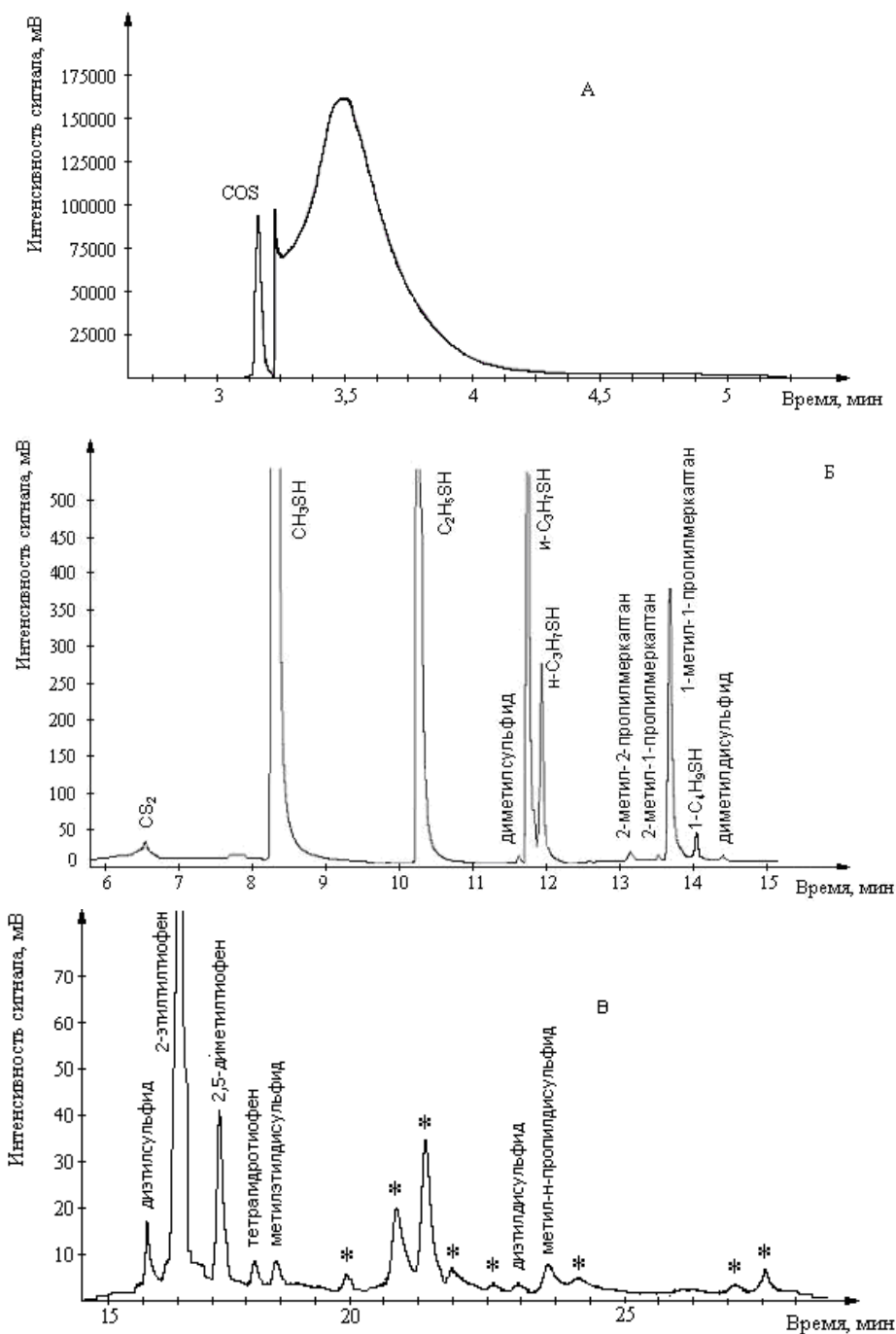


Рис. 5.11

Типовая хроматограмма серосодержащих компонентов НГК, полученная на капиллярной колонке GS-GasPro (условно разбита на три участка А, Б и В; неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

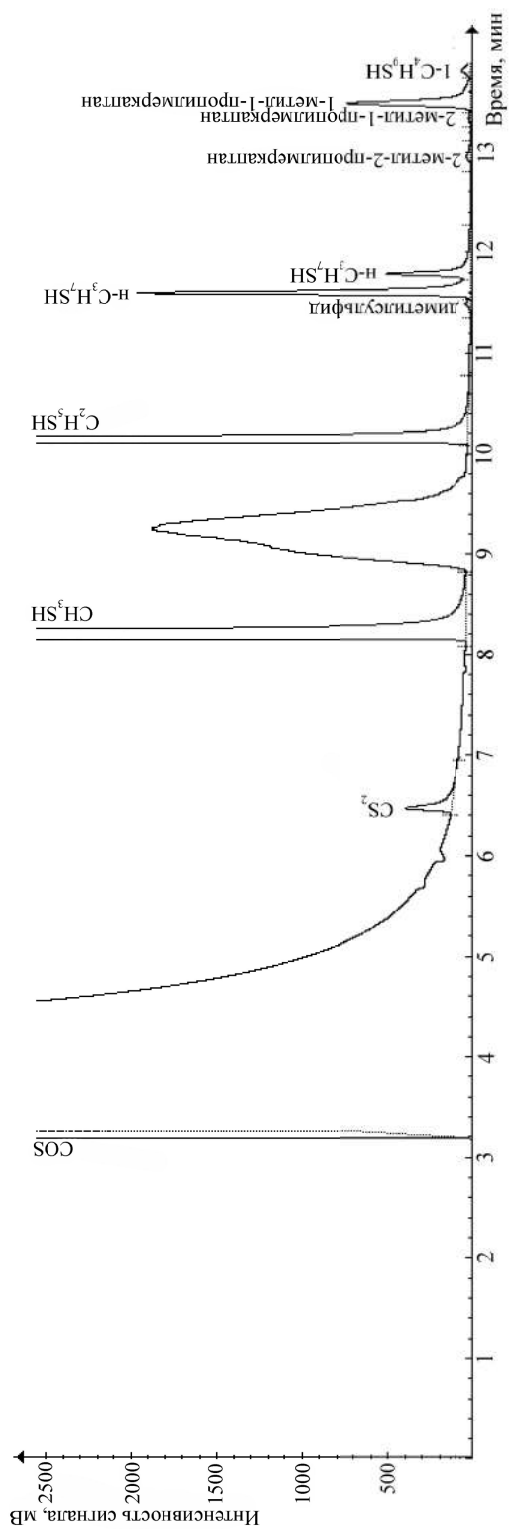


Рис. 5.12
Фрагмент хроматограммы НГК Астраханского ГПЗ при температуре испарителя 300°C

В методике газохроматографического определения ССС в легких углеводородах [133] наиболее труднолетучее определяемое соединение — дифенилсульфид с температурой кипения 296°C (неподвижная фаза — 100%-диметилполисилоксан). Наиболее труднолетучий ССС на типовой хроматограмме для колонки GS-GasPro [270] — 1-гексилмеркаптан с температурой кипения 150–154°C.

При разработке методики определения ССС в НГК время обратной продувки τ подбирали экспериментально при хроматографировании стандартных образцов и серосодержащего стабильного конденсата. Оптимальное время запуска обратной продувки ($\tau = 6$ мин) обеспечивает постоянство площадей двух значительных неидентифицированных пиков, регистрируемых на хроматограмме после пика диэтилдисульфида; при этом общее время анализа не превышает 30 мин.

Недостатком КрПТ является фиксированный объем подаваемой с его помощью в хроматограф пробы. Это не имеет большого значения при определении компонентов, содержание которых варьируется в относительно узком диапазоне (например, при анализе НГК северных месторождений, в котором ССС практически отсутствуют). Между тем в одной и той же пробе НГК месторождений Волго-Уральского региона концентрация сероводорода может превышать 23 %масс., а содержание меркаптанов может варьироваться в диапазоне от 0,001 до 0,2 %масс.

Как видно из приведенных в таблице 5.1 данных, при анализе пробы НГК Оренбургского ГКМ хорошая сходимость между результатами, полученными с КрПТ с разным объемом, наблюдается только для метилмеркаптана (0,187 и 0,180 %масс.). Для этил-, изопропил- и 1-метил-1-пропилмеркаптанов, а также 2-этилтиофена использование крана поршневого типа объемом 0,66 мм³ приводит к получению заниженных данных. Похожая картина наблюдалась при анализе НГК Карачаганакского ГКМ. По-видимому, это вызвано выходом за линейную область градуировочного графика для ряда ССС при внесении в хроматограф относительно большого объема пробы.

Таблица 5.1

Определение ССС с помощью КрПТ различного объема, %масс.

Компонент	НГК Астраханского ГПЗ		НГК Карачаганакского ГКМ		НГК Оренбургского ГКМ	
	0,11 мм ³	0,66 мм ³	0,11 мм ³	0,66 мм ³	0,11 мм ³	0,66 мм ³
CH ₃ SH	0,202	0,182	0,153	0,147	0,187	0,180
C ₂ H ₅ SH	0,092	0,086	0,465	0,427	0,708	0,570
<i>n</i> -C ₃ H ₇ SH	0,045	0,035	0,331	0,339	0,944	0,768
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,051	0,047	0,397	0,223	0,941	0,692
2-Этилтиофен	—	0,029	0,177	0,108	0,304	0,241

Поэтому для достижения максимальной чувствительности метода предпочтительными являются КрПТ большого объема (порядка 1 мм^3), а при определении ССС с концентрацией выше $0,1\%$ необходимо использовать КрПТ меньшего объема. Для выполнения данной работы использовали два хроматографа, сконфигурированных по одной и той же схеме, объемы КрПТ которых различаются в шесть раз ($V_1 = 0,11 \text{ мм}^3$ и $V_2 = 0,66 \text{ мм}^3$).

5.3. ПРЯМАЯ ПОДАЧА ПРОБЫ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА В ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В настоящее время пробы НГК в основном отбирают в двухвентильные пробоотборники типа ПГО. При их использовании пробу НГК подают в хроматограф путем ее частичного вытеснения из ПО с помощью рабочей жидкости (в качестве которой обычно используют воду), подаваемой под высоким давлением из гидроцилиндра (рис. 5.13). Такой подход позволяет сохранить неизменным агрегатное состояние анализируемой пробы. Для проведения анализа пробоотборник с пробой НГК подсоединяют к хроматографу в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 5.14.

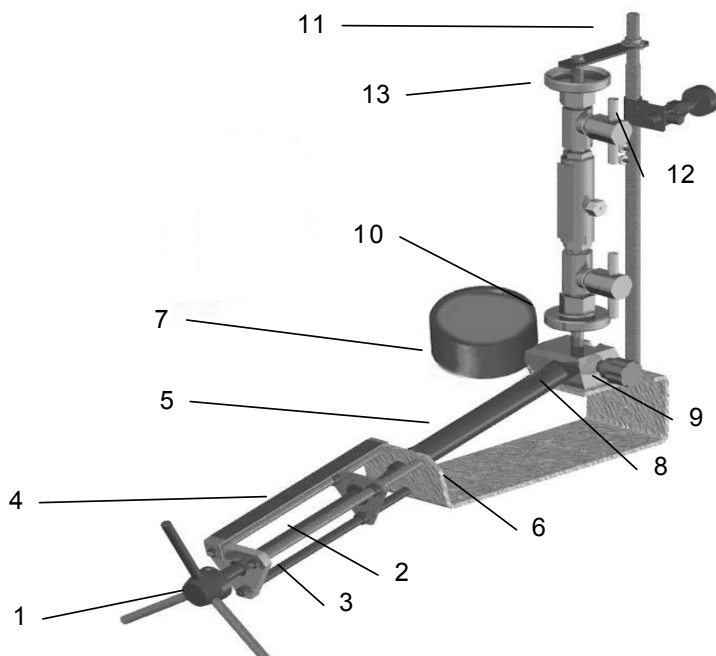


Рис. 5.13

Конструкция пресса для подачи пробы в хроматограф:

- 1 — маховик; 2 — винт; 3 — направляющая; 4 — линейка; 5 — гидроцилиндр;
6 — основание; 7 — манометр; 8 — корпус; 9 — вентиль; 10 — гайка накидная нижняя;
11 — штанга; 12 — пневмосопротивление регулируемое;
13 — гайка накидная верхняя.

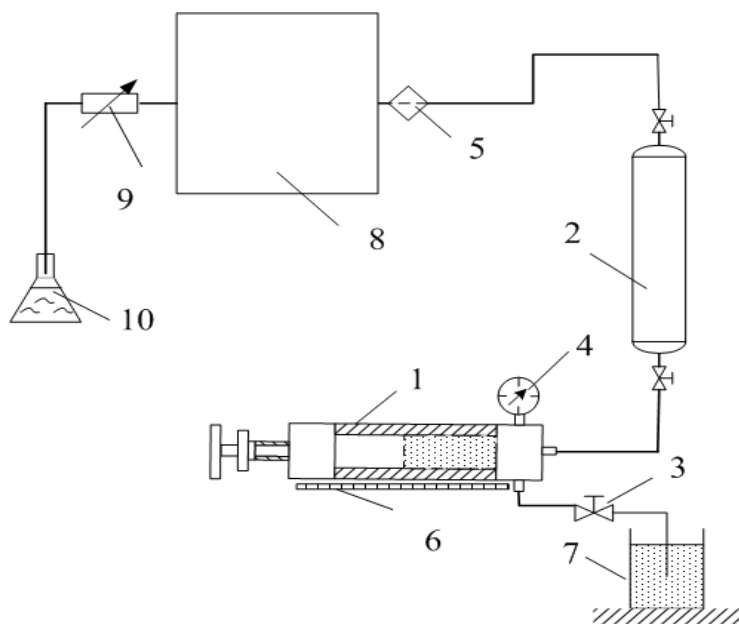


Рис. 5.14

Схема ввода пробы НГК в хроматограф с использованием гидравлического пресса:

1 — гидроцилиндр; 2 — контейнер с пробой; 3 — вентиль регулировочный;

4 — цифровой манометр; 5 — фильтр; 6 — линейка; 7 — сосуд с водой

(для заполнения гидроцилиндра); 8 — хроматограф; 9 — пневмосопротивление.

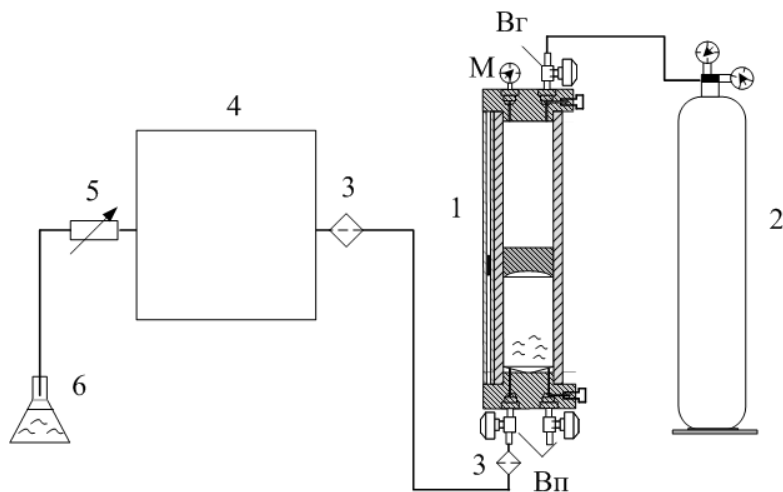


Рис. 5.15

Схема ввода градуировочной смеси либо пробы НГК в хроматограф из пробоотборника поршневого типа:

1 — пробоотборник поршневого типа; 2 — баллон с газом; 3 — фильтры (на выходе из ППТ и на входе в хроматограф); 4 — хроматограф; 5 — пневмосопротивление хроматографа; 6 — емкость с водой или щелочным раствором хлористого кадмия; Вг — вентиль газовой камеры; Вп — вентили камеры пробы; М — манометр пробоотборника поршневого типа.

При использовании для отбора проб пробоотборника поршневого типа ППТ с пробой (либо с градуировочной смесью) подсоединяют к хроматографу в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 5.15. Повышенное давление, с помощью которого пробу НГК подают в хроматограф из пробоотборника поршневого типа, создается с помощью газообразного гелия.

5.4. ГРАДУИРОВКА ХРОМАТОГРАФА И УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

5.4.1. ГРАДУИРОВКА И УСЛОВИЯ АНАЛИЗА ПО КОМПОНЕНТАМ, ОПРЕДЕЛЯЕМЫМ С ПОМОЩЬЮ ДЕТЕКТОРА ПО ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ПЛАМЕННО-ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА

Массовую долю неуглеводородных компонентов и углеводородов от метана до пропана включительно в НГК рассчитывают методом абсолютной градуировки. Градуировку хроматографа с ДТП проводят с использованием жидких градуировочных смесей, находящихся под давлением до 7 МПа в пробоотборниках поршневого типа, которые содержат углеводороды C_1-C_3 , азот, диоксид углерода, метанол и сероводород в *n*-декане. Можно применять стандартный образец состава — имитатор газового конденсата (регистрационный номер 08.13.003) или ГСО 10525-2014 (СЖ–М–1) по МИ 2590 [271], содержащие углеводороды C_1-C_3 , азот, диоксид углерода, метанол и сероводород в *n*-нонане (*n*-декане), приготовленные в пробоотборниках поршневого типа с погрешностью не выше чем 10 %отн. Стандартные образцы подают в хроматограф в соответствии со схемой, приведенной на рисунке 5.15. Условия проведения градуировки и анализа проб приведены в таблице 5.2, полученные абсолютные значения градуировочных коэффициентов — в таблице 5.3.

Таблица 5.2

Условия определения сероводорода, метана, этана, пропана, азота, диоксида углерода и метанола в НГК

Параметр	Значение
Адсорбент	Porapak Q
Длина колонки, м	2
Внутренний диаметр колонок, мм	2
Детектор	ДТП
Газ-носитель	Гелий
Объемный расход газа-носителя, см ³ /мин	20
Температура термостата детектора, °С	200–210

Параметр	Значение
Температура дополнительного термостата колонок, °C	100–120
Температура испарительной камеры КрПТ, °C	200
Объем пробы, мм ³	0,5–1,0

Таблица 5.3

Результаты проведения градуировки хроматографа с ДТП

Соединение	Массовая доля, %	$K_{\text{абс}}$
N ₂	0,106	$3,959 \cdot 10^{-4}$
CO ₂	2,13	$6,254 \cdot 10^{-4}$
CH ₄	2,16	$2,820 \cdot 10^{-4}$
C ₂ H ₆	2,14	$3,938 \cdot 10^{-4}$
C ₃ H ₈	3,00	$4,585 \cdot 10^{-4}$
H ₂ S	2,88	$5,245 \cdot 10^{-4}$

Так как метанол в использованном нами стандартном образце отсутствовал, значения градуировочных коэффициентов для него ($K_{\text{расч}}$) рассчитывали на основе табличных коэффициентов чувствительности $K_{\text{отн}}$, с учетом абсолютного коэффициента для пропана:

$$K_{\text{расч}} = K_{\text{отн}} K_{\text{абс}}^{C_3} \quad (5.1)$$

Для используемого газа-носителя (гелия) относительные табличные коэффициенты чувствительности ($K_{\text{отн}}$) для метанола взяты из [225]. Полученное по формуле (5.1) абсолютное значение $K_{\text{расч}}$ для метанола составляет $3,485 \cdot 10^{-4}$.

Как видно из приведенной на рисунке 5.16 хроматограммы, используемый полимерный адсорбент обеспечивает полное отделение пика сероводорода от пиков углеводородных компонентов.

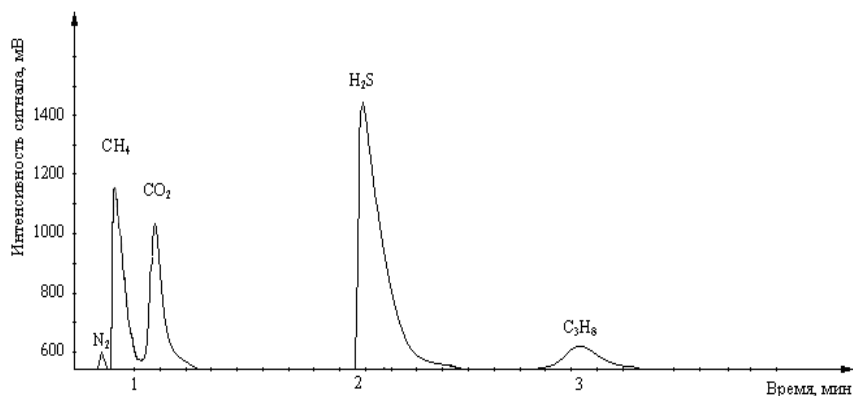


Рис. 5.16

Типовая хроматограмма жидкого стандартного образца, полученная на насадочной колонке Porapak Q

Определение сероводорода при его концентрации менее 0,1 %масс. проводят на капиллярной колонке с использованием ПФД.

Индивидуальные углеводороды C_4 , C_5 , группы углеводородов C_6 – C_{12+B} , а также фракционный состав углеводородов C_{6+B} в пробах НГК определяют с помощью капиллярной колонки DB-1 с 100%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой и пламенно-ионизационного детектора при условиях, указанных в таблице 5.4. Типовая хроматограмма приведена на рисунке 5.17.

Таблица 5.4

**Условия определения углеводородного состава НГК
(углеводородов от C_4 до C_{44} и фракционного состава до 540°C)**

Параметр	Значение
Длина колонки, м	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,53
Газ-носитель	Гелий
Толщина пленки неподвижной фазы, мкм	0,5–1,5
Давление газа-носителя (гелий), кПа	20–40
Расход водорода, мл/мин	20
Расход воздуха, мл/мин	200
Начальная температура термостата колонки, °C (время выдержки, мин)	0,2 (2)
Скорость нагрева термостата колонки, °C/мин	10–15
Конечная температура колонки, °C (время выдержки, мин)	320 (10)
Температура детектора, °C	330
Температура испарительной камеры КрПТ2, °C	320
Объем пробы, мм ³	0,2–0,3

Массовую долю бутанов, пентанов, групп углеводородов от C_6 до C_{44} (C_{12+B}) в образце НГК X_i^Y , %, вычисляют методом нормализации по формуле

$$X_i^Y = \frac{S_i^Y K_i (100 - (\sum X_i + \sum X_i^{CCC}))}{\sum S_i^Y K_i}, \quad (5.2)$$

где S_i^Y — площадь пика индивидуальных углеводородов и групп (либо фракций) углеводородов, единиц счета; K_i — массовый коэффициент чувствительности компонента; $\sum X_i$ — сумма массовых долей углеводородов C_1 – C_3 , неорганических компонентов и метанола в анализируемом образце НГК, %, определенных с использованием ДТП; $\sum X_i^{CCC}$ — сумма массовых долей серосодержащих соединений в анализируемом образце НГК, %, определенных с использованием ПФД (см. раздел 5.4.2).

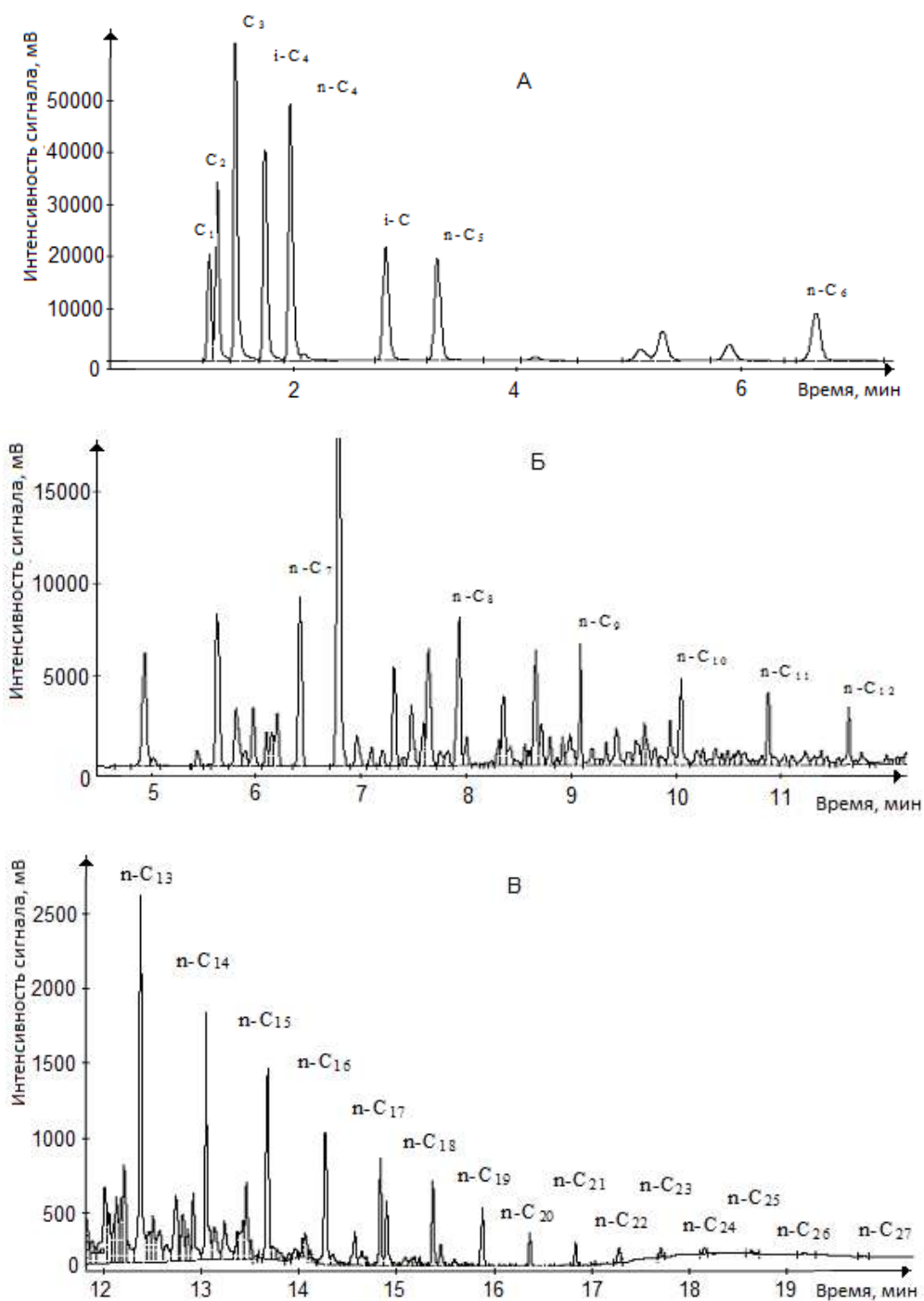


Рис. 5.17
 Типовая хроматограмма НГК на капиллярной колонке DB-1
 (условно разделена на участки А, Б, В)

5.4.2. ГРАДУИРОВКА И УСЛОВИЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

При определении массовой доли серосодержащих соединений в пробах НГК градуировку хроматографа проводят с использованием газовых стандартных образцов, которые вводят в хроматограф через испаритель (табл. 5.5). Другой вариант — хроматографирование градуировочных растворов, введенных посредством КрПТ из пробоотборника поршневого типа, при тех же условиях.

Таблица 5.5

Условия определения легких и среднелетучих серосодержащих соединений в НГК

Параметр	Значение
Колонка	GS-GasPro
Длина колонки, м	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,32
Начальная температура термостата колонок (изотерма 1), °С (время выдержки, мин)	60 (2)
Скорость нагрева термостата колонок до изотермы 2, °С/мин	15–20
Промежуточная температура термостата колонок (изотерма 2), °С (время выдержки, мин)	235 (10)
Скорость нагрева термостата колонок до конечной температуры, °С/мин	1–2
Конечная температура термостата колонок, °С	240
Температура испарителя/испарительной камеры крана поршневого типа, °С	180
Температура детектора, °С	250
Время обратной продувки предколонки, мин	6–8
Давление газа-носителя, кПа	70
Расход газа-носителя (через испаритель, КрПТ), см ³ /мин	10–20
Расход водорода, см ³ /мин	120
Расход воздуха, см ³ /мин	50
Деление потока	1 : 10–1 : 20
Объем вводимого газового стандартного образца, см ³	0,025–0,7
Объем вводимой жидкой пробы/стандартного образца, мм ³	0,1–1,0

Процедура градуировки с использованием газовых СО детально описана в главе 3. Для ее проведения необходимо переподсоединить предколонку и переключить поток газа-носителя с КрПТ на испаритель согласно схеме, указанной на рисунке 5.10. Для построения градуировочных графиков достаточно 5–8 точек. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 3.9.

Массовую долю определяемого индивидуального серосодержащего соединения в НГК X_{iCC} , %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{10^{\lg m_i} \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (5.3)$$

где $\lg m_i$ — величина, найденная по градуировочной зависимости (логарифм массы серосодержащего соединения i в объеме пробы НГК, введенной в хроматограф); V — объем введенной пробы НГК, см^3 ; ρ — плотность НГК при рабочих условиях отбора, г/см^3 ; 10^9 — коэффициент пересчета граммов в нанограммы.

Плотность НГК ρ , кг/м^3 , определяют в соответствии с СТО Газпром 5.11 [219] как отношение массы пробы НГК к установленному внутреннему объему пробоотборника (п. 8.14). Такая же методика изложена в недавнем ГОСТ Р 57851.4 (приложение А) [193]. Плотность НГК можно также определять с использованием потоковых плотномеров или вычислять по его составу в соответствии с СТО Газпром 5.1 [251].

Разработанная методика позволяет получать необходимые данные по содержанию ССС в НГК за минимальное время, что является важным фактором для принятия оперативных производственных решений. Оригинальность приведенной в данной главе методики и средств ее осуществления подтверждается патентом РФ [272].

5.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕССЕРНИСТОГО НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Для оптимизации условий и проверки правильности разработанной методики проводили анализ проб бессернистого НГК, отобранных с различных технологических точек предприятий ПАО «Газпром». Для лучшего разделения легких компонентов проб (в первую очередь метана и этана) использовали систему охлаждения термостата колонок. Правильность разработанной методики проверяли сопоставлением данных, полученных двумя методами — с предварительным разгазированием проб НГК и при их прямом вводе в хроматограф.

Для прямого анализа проб НГК применяли газовый хроматограф с двумя параллельными аналитическими трактами (рис. 5.9). Оптимальные условия определения легких компонентов НГК на насадочной колонке представлены в таблице 5.2, типовая хроматограмма — на рисунке 5.16. Концентрацию большинства определяемых на насадочной колонке КН2 компонентов рассчитывали методом абсолютной градуировки (табл. 5.3). Одновременно с анализом пробы НГК на насадочных колонках другую часть пробы ($0,5\text{--}1,0 \text{ мм}^3$) анализируют на капиллярной колонке. Определение проводят в режиме программирования термостата колонки от начальной температуры 0 до 320°C (табл. 5.4). На этой колонке определяют индивидуальные углеводороды (бутаны и пентаны), группы углеводородов до $\text{C}_{12+\text{В}}$ и фракционный состав углеводородов $\text{C}_{6+\text{В}}$ (рис. 5.17).

Как видно из таблицы 5.6, между данными, полученными с использованием различных подходов, наблюдается хорошее соответствие, в том числе для проб с суммарным содержанием метана и этана до 18 %масс. Это достигнуто в результате тщательной оптимизации всех условий определения (скорости потока газа-носителя, температурной программы хроматографа, температуры испарителя и т. д.).

Таблица 5.6

Результаты определения состава проб НГК (\bar{X}), %масс., с предварительным разгазированием проб (метод А) и путем их прямого анализа под давлением (метод Б)

Компонент/ фракция, °С	НГК Ачимовский (входной на УПКТ)		Уренгойское ГПУ, УКПГ-5В		Уренгойское ГПУ, УКПГ-2В	
	Метод Б	Метод А	Метод Б	Метод А	Метод Б	Метод А
1	2	3	4	5	6	7
Метанол	0,079	Не определяли	0,152	Не определяли	0,209	Не определяли
N ₂	0,001	0,000	0,011	0,022	0,009	0,097
CO ₂	0,126	0,170	0,000	0,059	0,000	0,143
CH ₄	1,45	1,64	6,03	6,38	6,55	6,90
C ₂ H ₆	3,68	3,86	4,46	4,56	11,72	12,04
C ₃ H ₈	8,12	7,71	9,19	9,25	14,90	16,59
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	4,08	3,07	5,55	4,62	6,91	6,88
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	5,62	4,10	8,60	6,78	8,92	8,64
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	3,34	2,46	6,37	5,03	5,26	4,88
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	3,06	2,64	6,08	5,59	4,68	4,59
45–60	2,01	2,16	4,08	4,70	3,09	2,68
60–70	2,77	3,20	5,52	5,37	4,17	3,58
70–80	1,32	1,44	3,01	3,14	2,31	2,08
80–90	3,15	3,50	4,85	6,26	3,73	3,81
90–100	3,26	3,60	5,94	5,64	4,61	4,35
100–110	4,93	5,59	7,21	8,06	5,80	5,81
110–120	4,60	5,16	5,05	5,65	4,00	4,01
120–130	2,59	2,75	3,11	3,58	2,46	2,49
130–140	2,13	2,33	2,21	2,44	1,76	1,88
140–150	3,51	3,63	2,70	3,09	2,08	2,03
150–160	2,50	2,62	2,11	2,40	1,64	1,60
160–170	2,24	2,35	1,44	1,58	1,10	1,05
170–180	2,64	2,70	1,50	1,63	1,14	1,04
180–190	1,59	1,62	0,77	0,81	0,569	0,514
190–200	1,95	2,08	0,78	0,84	0,526	0,520

1	2	3	4	5	6	7
200–210	1,30	1,36	0,44	0,44	0,279	0,282
210–220	1,95	2,12	0,53	0,57	0,321	0,338
220–230	1,16	1,24	0,27	0,24	0,147	0,151
230–240	2,05	2,30	0,36	0,34	0,199	0,203
240–250	1,18	1,30	0,18	0,14	0,089	0,087
250–260	1,91	2,21	0,23	0,19	0,114	0,116
260–270	1,39	1,53	0,14	0,09	0,064	0,065
270–280	1,76	1,89	0,15	0,09	0,065	0,068
280–290	1,64	1,67	0,13	0,05	0,052	0,050
290–300	1,04	0,92	0,08	0,02	0,027	0,026
300–310	1,59	1,45	0,11	0,05	0,040	0,024
310–320	1,42	1,24	0,09	0,03	0,032	0,019
320–330	1,13	0,98	0,07	0,02	0,017	0,018
330–340	1,00	0,90	0,06	0,01	0,015	0,016
340–350	1,15	1,11	0,07	0,02	0,029	0,018
350–360	1,07	1,03	0,06	0,03	0,033	0,016
360–370	0,975	0,993	0,035	0,028	0,034	0,015
370–380	0,607	0,598	0,019	0,008	0,014	0,010
380–390	0,749	0,722	0,027	0,020	0,029	0,019
390–400	0,667	0,654	0,029	0,021	0,031	0,022
400–410	0,616	0,612	0,031	0,021	0,032	0,023
410–420	0,549	0,522	0,024	0,017	0,027	0,024
420–430	0,521	0,511	0,022	0,015	0,024	0,025
430–440	0,456	0,44	0,021	0,013	0,022	0,027
440–450	0,429	0,431	0,025	0,012	0,027	0,034
450–460	0,331	0,321	0,015	0,006	0,018	0,033
460–470	0,244	0,23	0,014	0,003	0,014	0,031
470–480	0,196	0,185	0,012	0,003	0,010	0,024
480–490	0,108	0,103	0,006	0,003	0,013	0,014
490–500	0,030	0,01	0,015	0,001	0,008	0,004
500–510	0,018	0,011	0,007	< 0,001	0,006	0,003
510–520	0,011	0,005	0,007	< 0,001	0,010	0,004
520–530	0,003	< 0,001	0,008	< 0,001	0,007	0,003
В том числе						
C ₁ + C ₂	5,13	5,50	10,49	10,93	18,27	18,94
C ₄ + C ₅	16,10	12,27	26,60	22,03	25,76	24,98
(45–300)°C	56,57	61,29	52,79	57,38	40,36	38,82
(300–КК)°C	13,87	13,06	0,78	0,33	0,49	0,43

Для ряда проб при проведении анализа по **методу Б** наблюдаются более высокие значения концентраций для бутанов (до 1,82 %абс.) и пентанов (до 1,34 %абс.). Мы полагаем, что причиной таких различий является распределение бутанов и пентанов пробы при ее предварительном разгазировании между газовой и жидкой фазами. При проведении с газом дегазации и дегазированным конденсатом различных операций бутаны и пентаны (как самые летучие макрокомпоненты ДК) частично теряются. Поэтому проведение анализа проб НГК под давлением позволяет получать более точные данные по их содержанию.

Кроме этого, при проведении анализа по **методу Б** могут наблюдаться более высокие значения концентраций для примесей углеводородов с температурой кипения выше 300°C. Причины этого явления не совсем ясны. Его детальное изучение не проводили в связи с отсутствием соответствующих стандартных образцов.

Отказ от разгазирования НГК устраняет погрешности, вызываемые данной операцией. Поэтому прямой (без разгазирования) анализ проб НГК характеризуется меньшими погрешностями анализа (порядка 1–4 %отн. для основных компонентов; $n = 10$), чем при проведении предварительного разгазирования пробы. В обоих случаях для примесей тяжелых углеводородов (с содержанием порядка 0,001–0,01 %масс.) погрешность определения может достигать 20–25%.

Как видно из таблицы 5.7, путем ввода проб в хроматограф под давлением можно анализировать пробы НГК с суммарным содержанием метана и этана до 37 %масс.

Таким образом, полученные нами данные доказывают, что операция дегазации не является более необходимой для определения химического состава проб НГК. В еще большей степени этот вывод справедлив также для дебутанизации проб НГК. Ранее в [78, с. 81] указывалось, что использование дебутанизации применительно к анализу легких конденсатов не оправдано из-за очень малого количества получаемого газа дебутанизации. Поэтому в разработанных нами НТД стадию дебутанизации не применяли.

Таблица 5.7

Результаты определения компонентно-фракционного состава проб НГК (%масс.) с высоким содержанием метана и этана, отобранных на предприятиях ООО «Газпром добыча Уренгой» и ООО «Газпром переработка», по методу Б

Компонент/ фракция, °С	ООО «Газпром добыча Уренгой»						ООО «Газпром переработка»		
	УКПГ-11	УКПГ-8	УКПГ-5	УКПГ-2В (цех 1)	УКПГ-2В (цех 2)	УКПГ-1АВ (цех 101)	УКПГ-1АВ (цех 103)	УПКТ (Ачимовский НГК)	УПКТ (Ямбургский НГК)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
N ₂	0,006	0,004	0,005	0,007	0,009	0,008	0,010	0,005	0,008
CO ₂	0,052	0,020	0,008	0,085	0,135	0,067	0,047	0,095	0,074
Сумма ССС	0,0015	0,0044	0,0050	0,0039	0,0027	0,0056	0,0049	< 0,0001	0,0042
CH ₄	4,61	7,84	6,70	10,52	12,12	6,19	6,31	1,37	5,75
C ₂ H ₆	5,54	5,22	5,88	19,56	25,17	5,56	4,94	3,55	6,57
C ₃ H ₈	13,47	10,05	12,34	22,71	27,95	12,57	10,45	8,17	14,37
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	4,62	4,53	4,43	4,06	4,84	6,00	5,19	3,95	4,29
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	5,74	5,39	5,82	4,83	5,50	7,54	6,58	4,93	5,01
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	5,10	5,51	5,42	3,74	3,34	7,34	6,60	3,77	4,54
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	4,75	5,03	5,18	3,33	2,74	6,50	5,93	3,44	4,16
45–60	1,07	1,45	1,35	0,76	0,53	1,57	1,54	0,80	1,06
60–70	6,56	7,64	7,47	4,25	2,55	8,56	8,52	4,60	5,89
70–80	2,40	2,99	2,72	1,56	0,91	3,04	3,13	1,54	2,24
80–90	2,36	3,34	2,89	1,64	0,93	2,98	3,20	2,56	2,84
90–100	6,65	7,65	6,88	3,98	1,97	7,17	7,88	4,93	6,07
100–110	6,01	7,53	6,31	3,99	1,93	6,52	7,13	5,88	6,40
110–120	4,08	5,08	4,29	2,57	1,17	4,01	4,69	5,34	4,98

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
120–130	3,20	3,38	2,86	1,75	0,77	2,67	3,16	3,19	3,10
130–140	2,36	2,38	1,92	1,15	0,51	1,78	2,16	2,38	2,28
140–150	3,04	3,10	2,55	1,55	0,68	2,24	2,75	4,39	3,57
150–160	2,82	2,42	1,89	1,15	0,48	1,74	2,14	2,97	2,58
160–170	2,00	1,73	1,29	0,77	0,33	1,22	1,47	2,61	2,10
170–180	2,38	1,82	1,33	0,81	0,35	1,58	1,66	3,12	2,32
180–190	1,40	1,02	0,71	0,41	0,18	0,65	0,86	1,92	1,40
190–200	1,50	0,96	0,68	0,39	0,20	0,65	0,88	2,31	1,47
200–210	0,95	0,57	0,39	0,22	0,12	0,38	0,52	1,57	0,96
210–220	1,12	0,59	0,42	0,25	0,20	0,45	0,61	2,25	1,16
220–230	0,60	0,30	0,17	0,12	0,10	0,22	0,31	1,36	0,66
230–240	0,80	0,33	0,29	0,19	0,22	0,28	0,40	2,27	0,86
240–250	0,42	0,16	0,13	0,10	0,11	0,13	0,19	1,31	0,46
250–260	0,50	0,16	0,34	0,17	0,22	0,14	0,21	1,97	0,53
260–270	0,33	0,102	0,26	0,12	0,16	0,071	0,11	1,42	0,34
270–280	0,35	0,095	0,52	0,19	0,23	0,057	0,099	1,65	0,32
280–290	0,31	0,078	0,63	0,21	0,24	0,033	0,069	1,52	0,24
290–300	0,20	0,052	0,44	0,15	0,15	0,014	0,037	0,96	0,14
300–310	0,29	0,076	0,80	0,30	0,31	0,015	0,044	1,35	0,16
310–320	0,28	0,080	0,74	0,32	0,32	0,009	0,032	1,04	0,12
320–330	0,24	0,078	0,58	0,28	0,27	0,004	0,021	0,71	0,09
330–340	0,24	0,088	0,53	0,27	0,27	0,004	0,018	0,57	0,08
340–350	0,29	0,14	0,57	0,32	0,34	0,003	0,017	0,51	0,10

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
350–360	0,28	0,17	0,50	0,29	0,33	0,003	0,016	0,40	0,10
360–370	0,25	0,18	0,41	0,24	0,27	0,003	0,013	0,31	0,11
370–380	0,16	0,12	0,25	0,14	0,14	0,000	0,006	0,20	0,08
380–390	0,17	0,15	0,28	0,16	0,17	0,001	0,008	0,21	0,10
400–410	0,10	0,085	0,19	0,088	0,12	0,001	0,005	0,13	0,073
410–420	0,077	0,057	0,12	0,064	0,069	0,001	0,003	0,096	0,054
420–430	0,059	0,041	0,093	0,048	0,052	0,001	0,002	0,071	0,040
430–440	0,047	0,029	0,073	0,035	0,041	0,001	0,001	0,055	0,028
440–450	0,039	0,023	0,058	0,028	0,039	0,001	0,001	0,044	0,019
450–460	0,025	0,017	0,034	0,015	0,024	<0,001	<0,001	0,035	0,009
460–470	0,015	0,010	0,013	0,006	0,014	<0,001	<0,001	0,018	0,003
470–480	0,006	0,002	0,004	0,002	0,008	<0,001	<0,001	0,002	0,001
480–490	0,002	0,000	0,003	0,001	0,003	<0,001	<0,001	0,001	<0,001
490–500	0,001	0,000	0,002	0,001	0,002	<0,001	<0,001	0,001	<0,001
500–510	0,000	0,000	0,001	0,001	0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

5.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕСТАБИЛЬНОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ

5.6.1. СРАВНЕНИЕ ДВУХ ПОДХОДОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ НГК

Как видно из приведенных в таблице 5.8 данных, полученные двумя методами значения концентраций ССС совпадают в пределах погрешности методов, что доказывает их правильность. В то же время прямое определение серосодержащих соединений в НГК намного экспресснее по сравнению с традиционным разгазированием (время анализа сокращается с 5–8 до 1 ч). Кроме этого, упрощение процедуры анализа при прямом вводе проб НГК в хроматограф приводит к существенному (до 5 раз) снижению погрешности определения ССС (табл. 5.8).

Таблица 5.8

**Результаты определения ССС, полученные путем ввода пробы
НГК Карачаганакского ГКМ в анализатор под давлением
и с ее предварительным разгазированием, ($X \pm \Delta$), %масс.**

Серосодержащее соединение	Ввод пробы под давлением (метод Б)	Предварительное разгазирование пробы (метод А)
Сероводород	1,51±0,06	1,59±0,31
Серооксид углерода	0,020±0,002	0,020±0,007
Сероуглерод	0,0013±0,0004	0,0007±0,0004
Метилмеркаптан	0,11±0,01	0,08±0,02
Этилмеркаптан	0,33±0,02	0,3±0,1
Диметилсульфид	0,030±0,003	0,022±0,007
Изопропилмеркаптан	0,22±0,01	0,27±0,07
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	0,103±0,006	0,09±0,02
2-Метил-2-пропилмеркаптан	0,019±0,002	0,022±0,007
2-Метил-1-пропилмеркаптан	0,005±0,001	0,010±0,004
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,27±0,02	0,28±0,08
1-Бутилмеркаптан	0,060±0,009	0,05±0,02
Диметидисульфид	0,007±0,001	0,007±0,003
Диэтилсульфид	0,023±0,002	0,021±0,007
2-Этилтиофен	0,113±0,007	0,11±0,03

Серосодержащее соединение	Ввод пробы под давлением (метод Б)	Предварительное разгазирование пробы (метод А)
2,5-Диметилтиофен	0,018±0,003	0,013±0,005
Тетрагидротиофен	0,008±0,001	0,006±0,004
Метилэтилдисульфид	0,007±0,001	0,010±0,004
Диэтилдисульфид	0,0030±0,0005	0,002±0,001
Метил- <i>n</i> -пропилдисульфид	0,018±0,002	0,024±0,008

5.6.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Разработанную методику анализа использовали для определения ССС в образцах нестабильного газового конденсата, отобранных в ППТ на ряде предприятий Волго-Уральского региона (табл. 5.9). Установлено, что сырье всех трех месторождений содержит один и тот же набор ССС, однако количественные соотношения между ними существенно различаются. Максимальное количество ССС (больше 20 %масс.) содержится в НГК Астраханского ГКМ. Основная доля ССС приходится на легкие соединения (сероводород, серооксид углерода, метил- и этилмеркаптан), при этом вторым по концентрации ССС после сероводорода является серооксид углерода. Важно, что разработанная методика обеспечивает надежное определение примесей ССС на фоне высоких содержаний сероводорода (до 19,6 %масс. для НГК Астраханского ГКМ).

Таблица 5.9

Содержание ССС, ($X \pm \Delta$), %масс., в пробах НГК месторождений
Волго-Уральского региона

Компонент	Установка У-271 Астраханского ГПЗ	НГК Оренбургского ГКМ
Серооксид углерода	0,38±0,02	0,0020±0,0003
Сероводород	19,6±0,4	1,03±0,04
Сероуглерод	0,0065±0,0009	0,0008±0,0001
Метилмеркаптан	0,30±0,02	0,17±0,01
Этилмеркаптан	0,18±0,01	0,60±0,04
Диметилсульфид	0,023±0,002	0,20±0,01
Изопропилмеркаптан	0,126±0,008	0,78±0,05
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	0,053±0,004	0,17±0,01

Компонент	Установка У-271 Астраханского ГПЗ	НГК Оренбургского ГKM
2-Метил-2-пропилмеркаптан	0,034±0,003	0,075±0,005
2-Метил-1-пропилмеркаптан	0,019±0,002	0,013±0,001
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,136±0,008	0,62±0,04
1-Бутилмеркаптан	0,039±0,004	0,110±0,007
Диметилдисульфид	0,017±0,002	0,155±0,009
Диэтилсульфид	0,031±0,003	0,070±0,005
2-Этилтиофен	0,076±0,005	0,23±0,01
2,5-Диметилтиофен	0,021±0,002	0,081±0,005
Тетрагидротиофен	0,026±0,003	0,016±0,002
Метилэтилдисульфид	0,007±0,001	0,033±0,003
Диэтилдисульфид	0,011±0,001	0,013±0,001
Метил- <i>n</i> -пропилдисульфид	0,060±0,004	0,080±0,005

Суммарное содержание ССС в НГК Оренбургского ГKM меньше (примерно 4,3 %масс.), зато суммарное содержание пропил- и бутилмеркаптанов примерно в четыре раза превышает аналогичные показатели для НГК Астраханского ГKM. Нестабильный газовый конденсат Карачаганакского ГKM (табл. 5.8) характеризуется значительным содержанием метил-, этил-, изопропил- и 1-метил-1-пропилмеркаптанов, при этом суммарное содержание меркаптанов значительно превышает суммарное содержание органических сульфидов.

5.6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПРОБ СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Установлено, что при анализе высокосернистых проб НГК содержания сероводорода, полученные обоими развитыми нами методами, практически совпадают (например, 1,51 и 1,59 %масс. для НГК Карачаганакского ГKM) (табл. 5.8). Суммарные содержания остальных ССС, полученные обоими методами (табл. 5.10), также достаточно близки (например, для НГК Оренбургского ГKM — 3,79 и 3,61 %масс.). Как и при исследовании бессернистых конденсатов, значения для тяжелых углеводородов, полученные по **методу Б**, несколько завышены (табл. 5.10).

Эти данные доказывают, что прямой анализ проб НГК под высоким давлением позволяет полностью отказаться от методов «классической» химии при определении ССС. Важно, что при использовании данного подхода надежность получаемых данных также существенно возрастает, так как для одного пробо-

отборника, содержащего анализируемую пробу, можно провести несколько параллельных определений. В то же время при использовании классического подхода (с разгазированием пробы) для этого необходимо иметь несколько пробоотборников.

Таблица 5.10

Результаты определения состава высокосернистых проб НГК, %масс., полученные с предварительным разгазированием проб (метод А) и путем их прямого анализа под давлением (метод Б)

Компонент/ фракция, °С	НГК Астраханского ГКМ		НГК Оренбургского ГКМ		НГК Карачаганакского ГКМ	
	Метод Б	Метод А	Метод Б	Метод А	Метод Б	Метод А
1	2	3	4	5	6	7
Сумма индивидуальных ССС (кроме H ₂ S)	0,57	0,37	3,79	3,61	1,73	1,53
Метанол	0,005	Не определяли	0,006	Не определяли	0,013	Не определяли
N ₂	0,01	0,13	0,03	0,00	0,00	0,00
CO ₂	4,76	3,91	0,05	0,10	0,63	0,77
H ₂ S	23,50	22,89	1,03	1,22	1,51	1,59
CH ₄	2,28	1,72	0,32	0,54	0,49	0,72
C ₂ H ₆	0,83	0,75	0,40	0,53	1,17	1,45
C ₃ H ₈	1,23	1,16	1,16	1,43	2,45	2,99
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	0,51	0,44	1,09	1,06	1,42	1,33
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	1,51	1,25	3,42	3,53	3,52	3,50
<i>i</i> -C ₅ H ₁₂	1,44	1,53	5,18	5,42	2,96	3,07
<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	1,66	1,70	5,00	5,48	3,05	3,36
45–60	0,40	1,35	3,27	3,58	2,34	2,46
60–70	4,11	2,90	5,13	5,61	4,13	4,49
70–80	0,58	0,70	1,14	1,22	0,83	0,88
80–90	0,73	2,65	4,12	4,71	2,33	2,47
90–100	4,41	3,38	4,59	4,43	4,41	4,72
100–110	1,89	2,11	2,69	2,72	2,00	2,09
110–120	2,91	3,64	5,02	5,01	4,30	4,45
120–130	2,24	2,73	2,36	2,27	2,70	2,75
130–140	1,89	2,07	3,04	2,87	2,86	2,85
140–150	3,56	4,33	3,04	2,88	3,43	3,44
150–160	2,36	2,79	2,51	2,33	3,22	3,20
160–170	2,49	2,80	2,37	2,20	2,99	2,96

1	2	3	4	5	6	7
170–180	3,23	3,66	2,59	2,44	3,47	3,42
180–190	1,77	1,94	1,67	1,58	2,30	2,25
190–200	2,27	2,52	1,96	1,91	2,80	2,75
200–210	1,48	1,59	1,42	1,39	2,05	1,99
210–220	2,05	2,18	1,93	1,93	2,88	2,80
220–230	1,26	1,33	1,30	1,37	1,91	1,84
230–240	1,92	2,00	2,03	2,15	2,91	2,84
240–250	1,12	1,14	1,33	1,43	1,84	1,78
250–260	1,80	1,79	1,92	2,12	2,50	2,46
260–270	1,07	1,08	1,44	1,60	1,84	1,81
270–280	1,74	1,54	1,77	1,96	2,10	2,11
280–290	1,45	1,27	1,65	1,77	1,88	1,87
290–300	1,04	0,92	1,29	1,34	1,38	1,35
300–310	1,33	1,10	1,65	1,63	1,68	1,63
310–320	1,22	1,04	1,57	1,48	1,61	1,52
320–330	0,90	0,939	1,36	1,26	1,23	1,13
330–340	1,18	0,824	1,18	1,08	1,08	0,943
340–350	1,16	0,970	1,29	1,16	1,20	0,984
350–360	1,00	0,871	1,19	1,07	1,12	0,865
360–370	0,952	0,771	1,091	1,000	1,05	0,770
370–380	0,598	0,565	0,884	0,800	0,82	0,571
380–390	0,662	0,538	0,932	0,850	0,90	0,619
390–400	0,521	0,463	0,855	0,780	0,82	0,560
400–410	0,461	0,414	0,792	0,710	0,75	0,524
410–420	0,412	0,374	0,753	0,650	0,70	0,517
420–430	0,361	0,316	0,692	0,560	0,63	0,511
430–440	0,334	0,278	0,650	0,460	0,57	0,535
440–450	0,319	0,182	0,620	0,360	0,52	0,548
450–460	0,206	0,061	0,525	0,230	0,40	0,488
460–470	0,165	0,016	0,425	0,080	0,29	0,409
470–480	0,096	0,010	0,305	0,020	0,17	0,305
480–490	0,030	0,006	0,127	0,020	0,07	0,159
490–500	0,010	0,007	0,027	0,010	0,02	0,030
500–510	< 0,005	< 0,005	0,017	0,010	0,01	0,015
510–520	< 0,005	< 0,005	0,011	0,010	0,01	0,015
520–530	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005

1	2	3	4	5	6	7
В том числе						
C ₁ + C ₂	3,11	2,47	0,72	1,07	1,66	2,17
H ₂ S + CCC	24,07	23,26	4,82	4,83	3,24	3,12
ΣC ₁ –C ₅	9,46	8,55	16,57	17,99	15,06	16,42
(300–KK)°C	11,92	9,75	16,94	14,22	15,64	13,63

Таким образом, нами разработана экспрессная методика прямого (без разгазирования) определения состава проб НГК (полный углеводородный состав, постоянные газы — N₂ и CO₂, метанол и высокие концентрации сероводорода — до 24 %масс.) с использованием двухтрактового газового хроматографа. Разработанная методика экспрессного определения индивидуальных ССС (сероводорода при его концентрации в пробах ниже 0,1 %масс., серооксида углерода, сероуглерода, индивидуальных меркаптанов C₁–C₄, органических сульфидов и дисульфидов, тетрагидротиофена и других производных тиофена) в пробах НГК и средства ее осуществления защищены патентом РФ [272]. По своим характеристикам обе разработанные нами методики анализа превосходят имеющиеся зарубежные аналоги.

Правильность разработанного комплекса методик анализа доказана путем сопоставления получаемых с его помощью данных с данными независимого метода анализа (с предварительным разгазированием проб НГК). Экспериментально доказано, что сокращение числа стадий анализа не только повышает его экспрессность (сокращение времени проведения анализа минимум до пяти раз), но и способствует улучшению его метрологических характеристик.

Разработанные методики определения детального химического состава НГК (путем ввода пробы в хроматограф под давлением) метрологически аттестованы во ФГУП «ВНИИМС» и положены в основу [97], [110]. СТО Газпром 5.5 [97] внедрен в практику работы ряда дочерних обществ ПАО «Газпром» (в частности, ООО «Газпром добыча Уренгой», ООО «Газпром добыча Ноябрьск», ООО «Газпром переработка»), а также в некоторых других компаниях нефтегазового профиля (ОАО «Новатэк»).

Глава 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПЛАСТОВОГО ГАЗА — НОВЫЕ ПОДХОДЫ

Пластовый газ в основном состоит из газообразных и жидких углеводородов, находящихся под давлением до 50 МПа при температуре до 175°C. Сочетание сложного состава и условий нахождения в пласте создает существенные препятствия для определения его химического состава. Согласно действующему в настоящее время подходу (введен в 1973 г. [76]), схема исследования проб НГК (рис. 1.11) включает в себя стадии их дегазации и дебутанизации. В составе пластового газа учитывают только азот, углекислый газ, углеводороды C_1 – C_4 , а все остальные углеводороды представляют в виде C_{5+B} . Содержание ССС в составе пластового газа не учитывается, хотя они составляют значительную часть сырья Астраханского и Оренбургского ГКМ. Единственное значимое достижение [17] по сравнению с [13], [76], [77] применительно к определению состава пластового газа — повышение требований к детализации его углеводородной составляющей (до группы C_{10+B}) (табл. 1.13). Основные недостатки недавно принятого комплекта ГОСТ Р по расчету состава пластового газа [46], [75], [109], [193] рассмотрены в разделе 1.6.

Вследствие уменьшения запасов природного газа сеноманских залежей и интенсификации разработки ачимовских залежей происходит процесс постоянного утяжеления газоконденсатного сырья. Проблема наиболее полного извлечения газового конденсата и его наиболее эффективного использования выдвигает новые требования к уровню проведения газоконденсатных исследований.

Разработанные методики определения химического состава НГК (главы 4, 5) позволяют определять его детальный компонентно-групповой и компонентно-фракционный состав (включая индивидуальные ССС и метанол). Важно, что при определении состава НГК по разработанным нами методикам нет необходимости проводить стадию дебутанизации, а при проведении прямого (под рабочим давлением) анализа можно отказаться и от стадии дегазации. Это резко снижает трудоемкость анализов, а при анализе серосодержащих конденсатов также существенно улучшает условия работы персонала лаборатории.

Проведенные исследования позволили разработать методы расчета детального химического состава пластового газа, включая метанол. Хотя последний не является природным компонентом пластового газа, он широко применяется в качестве ингибитора гидратообразования. Что касается ССС, основное внимание было уделено расчету содержания в пластовом газе индивидуальных ССС, определенных в ГС и НГК методом газовой хроматографии. Но была также предусмотрена возможность использовать данные широко распространенного в настоящее время подхода, в котором содержание сероводорода и суммарное содержание ССС (в виде меркаптановой серы) в газе сепарации и НГК определяют титриметрическими методами по ГОСТ 22387.2 [24] и ГОСТ 17323 [135]. Следует отметить, что для подсчета запасов природного газа и газового конденсата (и их списания) в соответствии с ГОСТ Р 56539 [192] состав добываемого пластового газа необходимо представлять не только в молярных и массовых долях, но и в абсолютных единицах (граммов соединения на 1 м³ газа сепарации, пластового или «сухого» газа). Разработанные нами методики обеспечивают определение детального состава ГС, НГК и пластового газа во всех требуемых форматах.

С целью минимизации операций с высокосернистым углеводородным сырьем пластовый газ Астраханского ГKM подается непосредственно на Астраханский ППЗ. В этом случае определение детального состава пластового газа является важным начальным этапом технологической цепочки по его переработке.

6.1. РАСЧЕТ КОМПОНЕНТНОГО И ГРУППОВОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА C_n ПЛАСТОВОГО ГАЗА

Расчет состава пластового газа (He, H₂, N₂, CO₂, сероводорода, метанола, углеводородов C₁–C₅, групп углеводородов C₆–C_{12+в} либо фракций углеводородов, выкипающих до температуры 540°C, индивидуальных серосодержащих соединений либо меркаптановой серы) проводят методом материального баланса рекомбинацией экспериментальных данных по химическому составу газового (ГС) и жидкостного (НГК) потоков после их сепарации. При этом используют промысловые данные — дебиты газа сепарации (тыс. м³/сут) и НГК (м³/сут), конденсатогазовый фактор (удельный выход НГК, см³/м³ газа сепарации).

В конечном счете расчет состава пластового газа проводят, исходя из одного кубометра (1000 дм³) газа сепарации. Суммированием содержания каждого компонента i в газе сепарации и в НГК получают его содержание в пластовом газе в расчете на 1 м³ газа сепарации. В общем виде соответствующая формула выглядит следующим образом:

$$Z_{иг} = Z_{игс} + Z_{ингк} = Z_{игс} + Z_{игд} + Z_{идк}, \quad (6.1)$$

где $Z_{игс}$ — содержание компонента i в газе сепарации, г/м³ или дм³/м³ ГС; $Z_{ингк}$ — содержание компонента i в нестабильном газовом конденсате, г/м³ или дм³/м³

ГС; $Z_{гд}$ — содержание компонента i в газе дегазации, г/м³ или дм³/м³ ГС; $Z_{гдк}$ — содержание компонента i в дегазированном конденсате, г/м³ или дм³/м³ ГС.

В методике предусмотрены три способа, позволяющие получить информацию по содержаниям компонента $Z_{инг}$ (табл. 6.1).

Таблица 6.1

Общая схема трех способов расчета состава пластового газа

Показатель	Способ 1	Способ 2	Способ 3
	НГК с предварительным разгазированием		НГК с вводом пробы под давлением
Объем (масса) газа дегазации (ГД)	$V_{гд}$, дм ³	$m_{гд}$, г	—
Объем (масса) дегазированного конденсата (ДК)	$V_{гдк}$, см ³	$m_{гдк}$, г	—
Плотность НГК при рабочих условиях	—	—	$\rho_{нгк}$, кг/м ³
Плотность ДК при температуре 20°C	$\rho_{гдк}$, г/см ³	—	—
Средняя молярная масса ДК	$M_{гдк}$, г/моль	—	—
Объем пробоотборника с пробой НГК	$V^{по}$, см ³		—

Способы 1 и 2 используют при определении состава НГК после предварительного разгазирования пробы. Способ 1 расчета состава пластового газа является традиционным. В нем используют данные по объему выделенного газа дегазации $V_{гд}$ и дегазированного конденсата $V_{гдк}$. Кроме этого, в способе 1 используют данные по плотности ДК (по ГОСТ 3900 [247]) и его средней молярной массе, определяемой криоскопическим методом. Способ 2 предусматривает прямое измерение массы газа дегазации $m_{гд}$ и дегазированного конденсата $m_{гдк}$ путем фиксирования исходной массы пробоотборника с пробой НГК и ее изменения после разгазирования пробы. Данные по средней молярной массе ДК в способе 2 используют только при пересчете состава ДК, НГК и пластового газа из массовых в молярные доли. Способ 3 расчета состава пластового газа основан на данных по химическому составу проб НГК, проанализированных в одну стадию, без их предварительного разгазирования. В этом случае процедура проведения как самого анализа, так и расчета состава пластового газа намного экспресснее по сравнению со своими аналогами.

Последовательность операций при расчете состава пластового газа по способу 1 приведена в таблице 6.2. Содержание компонента i в газе сепарации вычисляют по формулам (2), (3); полученные результаты используют во всех способах расчета пластового газа. По компонентному составу газа определяют его молярную массу и плотность при заданных условиях (например, для газа дегазации — по формулам (6) и (7). При пересчете состава газа сепарации и газа дегазации из молярных долей в массовые доли в качестве молярной массы групп углеводородов C_n принимают значение для соответствующего n -алкана.

Основные уравнения при расчете состава пластового газа по способу 1

№	Показатель	Формула	Единица измерения
1	2	3	4
1	Объем компонента i газа сепарации	$V_{игс} = C_i \cdot 10$	дм ³
2	Масса компонента i газа сепарации	$m_{игс} = \frac{C_{игс} \cdot 10 \cdot M_i}{24,04}$ или $m_{игс} = \frac{V_{игс} \cdot M_i}{24,04}$	г
3	Удельный объем газа дегазации в пересчете на удельный выход НГК	$Q_{гд} = \frac{V_{гд}}{V_{по}} \cdot q_{нгк}$	дм ³ /м ³
4	Объем компонента i газа дегазации	$V_{гд} = \frac{Q_{гд} C_{игс}}{100}$	дм ³ /м ³
5	Массовая доля компонента i газа дегазации	$X_{гд} = \frac{C_{гд} \cdot M_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n C_{гд} \cdot M_i}$	%
6	Средняя молярная масса газа дегазации	$M_{гд} = \frac{\sum_{i=1}^n C_{гд} M_i}{100}$	г/моль
7	Плотность газа дегазации при стандартных условиях	$\rho_{гд} = \frac{M_{гд}}{24,04}$	кг/м ³
8	Удельное содержание газа дегазации в пересчете на удельный выход НГК	$q_{гд} = Q_{гд} \rho_{гд}$	г/м ³
9	Масса компонента i газа дегазации	$m_{гд} = \frac{q_{гд} \cdot X_{гд}}{100}$	г/м ³
10	Удельный выход (КГФ) дегазированного конденсата в пересчете на удельный выход НГК	$q'_{дк} = \frac{V_{дк} q_{нгк}}{V_{по}}$ $q'_{дк} = \frac{V_{дк} q_{нгк} \rho_{дк}}{V_{по}}$	см ³ /м ³ г/м ³
11	Масса компонента i дегазированного конденсата	$m_{идк} = \frac{q'_{дк} X_{идк}}{100}$	г/м ³
12	Удельный объем дегазированного конденсата в пересчете на удельный выход НГК, переведенного в газообразное состояние	$Q_{дк} = \frac{q'_{дк} \cdot 24,04}{M_{дк}}$	дм ³ /м ³
13	Условный объем каждого компонента i дегазированного конденсата при переводе его в газовую фазу	$V_{идк} = \frac{Q_{дк} C_{идк}}{100}$	дм ³ /м ³

1	2	3	4
14	Молярная масса остатка C_{12+B} в дегазированном конденсате	$M_{C_{12+B}} = \frac{X_{C_{12+B}}}{\frac{100}{M_{\text{ок}}} - \sum_{i=1}^n \frac{X_{1-11} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{кислые}}{M_{1-11} + \text{CH}_3\text{OH} + \text{кислые}}}$	г/моль
15	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в дегазированном конденсате	$F_{i\text{дк}} = \frac{f_i \sum_6^n X_i}{100}$	%
16	Состав НГК	$X_{i\text{нгк}} = \frac{m_{i\text{нгк}} \cdot 100}{m_{\text{нгк}}}$	%масс.
17	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в НГК	$F_{i\text{нгк}} = \frac{F_{i\text{дк}} \sum_6^n X_{\text{нгк}}}{\sum_6^n X_{\text{дк}}}$	%
18	Состав пластового газа	$X_{i\text{пг}} = \frac{m_{i\text{пг}} \cdot 100}{m_{\text{пг}}}$ $C_{i\text{пг}} = \frac{V_{i\text{пг}} \cdot 100}{V_{\text{пг}}}$	%масс. %мол.

Для расчета содержания компонента i в газе дегазации и в дегазированном конденсате сначала определяют удельный выход продуктов разгазирования по формулам (3), (10) с учетом удельного выхода НГК, определенного по результатам газоконденсатных исследований скважин. Для расчета массы компонента i в дегазированном конденсате требуется также экспериментальное значение плотности последнего (формулы (10) и (11)). При пересчете компонентно-группового состава НГК из массовых в молярные доли в качестве молярной массы групп углеводородов до C_{11} включительно принимают молярные массы соответствующих n -алканов. В качестве молярной массы группы углеводородов C_{12+B} принимают расчетное значение молярной массы ДК. После получения суммарного содержания всех компонентов в пластовом газе по формуле (6.1) вычисляют его состав по формулам (18). Это позволяет повысить точность определения молярной доли углеводородов C_{5+B} в пластовом газе до 10 %отн. Способ 1 позволяет сразу получать состав пластового газа как в массовых, так и в молярных долях (табл. 6.3).

Как было указано выше, для расчета состава НГК и пластового газа по способу 2 используют данные по массам выделенного газа дегазации $m_{\text{гд}}$ и дегазированного конденсата $m_{\text{дк}}$ (табл. 6.4). Для каждого компонента суммируют его массы в газе сепарации и в НГК (в граммах) в расчете на 1 м³ газа сепарации. Среднюю молярную массу $M_{\text{гд}}$, г/моль, и плотность газа дегазации $\rho_{\text{гд}}$, кг/м³, вычисляют по формулам (6) и (7) (табл. 6.2) соответственно.

Таблица 6.3

Расчет состава НГК и пластового газа по способу 1

Компонент	Газ сепарации				Газ дегазации				Дегазированный конденсат				НГК				Пластовый газ					
	C _{гс} , мол. доля, %	V _{гс} , дм ³ /м ³ ГС	X _{гс} , масс. доля, %	m _{гс} , г/м ³ ГС	C _{гд} , мол. доля, %	V _{гд} , дм ³ /м ³ ГС	X _{гд} , масс. доля, %	m _{гд} , г/м ³ ГС	C _{гк} , мол. доля, %	V _{гк} , дм ³ /м ³ ГС	X _{гк} , масс. доля, %	m _{гк} , г/м ³ ГС	C _{гп} , мол. доля, %	V _{гп} , дм ³ /м ³ ГС	X _{гп} , масс. доля, %	C _{гт} , мол. доля, %	г/м ³ газа					
																	ГС	«сухого»	пластового			
CH ₃ OH	0,00	0,02	0,00	1,03	0,97	0,76	0,94	1,01	0,66	0,27	0,15	0,36	0,87	1,03	0,39	1,37	0,09	1,05	0,10	1,39	1,29	1,25
H ₂ S	0,04	0,40	0,10	1,03	0,04	0,03	0,07	0,08	0,57	0,23	0,24	0,59	0,22	0,26	0,19	0,67	0,06	0,66	0,12	1,70	1,58	1,52
CO ₂	14,79	147,94	25,22	270,83	11,64	9,11	15,58	16,68	0,00	0,00	0,00	0,00	7,68	9,11	4,76	16,68	14,04	157,05	20,19	287,51	266,89	257,02
C ₂ H ₆	25,86	258,60	34,13	366,60	60,52	47,35	62,73	67,13	0,11	0,04	0,02	0,06	39,95	47,40	19,18	67,19	27,35	306,00	30,46	433,79	402,68	387,79
1																						

Продолжение табл. 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
μ -C ₄ H ₁₀	0,30	0,12	0,90	2,19	54,96	549,56	34,15	366,75	17,90	14,01	0,67	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	7,80	7,24	0,00
μ -C ₄ H ₁₀	3,00	1,20	9,00	21,89	549,56	34,15	366,75	17,90	14,01	0,67	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	7,80	7,24	0,00
μ -C ₄ H ₁₀	0,68	0,27	1,54	2,55	34,15	366,75	17,90	14,01	0,67	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	7,80	7,24	0,00
μ -C ₄ H ₁₀	7,25	2,90	16,51	27,38	366,75	17,90	14,01	0,67	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	7,80	7,24	0,00
μ -C ₄ H ₁₀	1,19	0,48	2,57	2,88	17,90	14,01	0,67	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	7,80	7,24	0,00
μ -C ₄ H ₁₀	0,93	0,37	2,01	2,25	14,01	0,67	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	7,80	7,24	0,00
μ -C ₄ H ₁₀	2,10	0,84	3,45	2,63	8,74	0,73	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,67	0,22	0,78	0,60	6,67	26,41	376,10	349,12	336,21
μ -C ₄ H ₁₀	2,25	0,90	3,69	2,82	9,35	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	11,81	14,01	2,67	9,35	50,38	563,57	26,41	376,10	349,12	336,21
μ -C ₄ H ₁₀	2,71	0,59	0,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,90	2,25	0,80	2,82	2,16	24,14	2,12	30,20	28,03	27,00
μ -C ₄ H ₁₀	1,10	0,24	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	1,09	0,24	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	2,65	0,58	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	1,71	0,52	1,93	1,90	11,81	0,56	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	2,03	0,61	2,29	2,25	14,01	0,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	1,40	0,42	1,20	0,80	2,67	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	4,90	1,48	4,20	2,82	9,35	0,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	0,45	0,16	1,01	2,16	50,38	0,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	5,03	1,81	11,29	24,14	563,57	6,67	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	0,85	0,31	1,45	2,12	26,41	0,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	12,15	4,38	20,71	30,20	376,10	7,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	11,28	4,06	19,22	28,03	349,12	7,24	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51
μ -C ₄ H ₁₀	10,86	3,91	18,51	27,00	336,21	6,98	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,93	2,29	1,20	4,20	1,01	11,29	1,45	20,71	19,22	18,51

Продолжение табл. 6.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Гр. C ₁₀	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	8,96	3,62	8,81	21,42	3,05	3,62	6,12	21,42	0,32	3,62	1,50	21,42	19,89	19,15
Гр. C ₉	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	12,66	5,11	11,21	27,28	4,31	5,11	7,79	27,28	0,46	5,11	1,92	27,28	25,32	24,38
Гр. C ₈	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,38	5,81	11,34	27,59	4,90	5,81	7,88	27,59	0,52	5,81	1,94	27,59	25,61	24,67
Гр. C ₇	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	14,65	5,91	10,13	24,65	4,99	5,91	7,04	24,65	0,53	5,91	1,73	24,65	22,89	22,04
Гр. C ₆	0,08	0,80	0,27	2,87	0,15	0,12	0,39	0,42	10,25	4,14	6,10	14,83	3,59	4,25	4,35	15,25	0,45	5,05	1,27	18,12	16,82	16,20
μ -C ₅ H ₁₂	0,08	0,80	0,22	2,40	0,42	0,33	0,91	0,98	3,65	1,47	1,82	4,42	1,52	1,80	1,54	5,40	0,23	2,60	0,55	7,80	7,24	6,97
μ -C ₅ H ₁₂	0,08	0,80	0,22	2,40	0,40	0,31	0,87	0,93	2,73	1,10	1,36	3,31	1,19	1,41	1,21	4,24	0,20	2,21	0,47	6,64	6,16	5,94

Продолжение табл. 6.3

1	Гр. С ₁₁	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,21	2,51	6,70	16,30	2,11	2,51	4,65	16,30	0,22	2,51	1,14	16,30	15,13	14,57	1,2732
Гр. С _{12+В}	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	21,18	8,55	40,58	98,71	7,21	8,55	28,18	98,71	0,76	8,55	6,93	98,71	91,63	88,24		
Всего	100,00	1000,01	100,00	1073,98	100,00	78,25	100,00	107,01	100,00	40,38	100,00	243,26	100,00	118,63	100,00	350,27	100,00	1118,64	100,00	1424,25	1322,11	1273,20		
Гр. С _{5+В}	0,24	2,40	0,71	7,67	0,96	0,75	2,17	2,32	94,68	38,23	98,05	238,52	32,86	38,98	68,76	240,84	3,70	41,38	17,45	248,51	230,69	222,16		
Мол. масса, г/моль	25,8185	32,876						М _{ДЖ}	144,84		М _{С12+В}	277,44	70,98		30,608									
Плот- ность, кг/м ³	1,0740	1,3675																						

Пересчет состава дегазированного конденсата, выраженного в массовых долях, в молярные доли проводят по той же схеме, которая используется в способе 1. После суммирования масс компонентов в ГС и НГК (формула (6.1)) состав пластового газа определяют по формулам (25) и (26) таблицы 6.4.

При расчете состава пластового газа по способу 3 массы каждого компонента i в НГК определяют по формуле (3) с использованием результатов прямого газохроматографического анализа проб НГК под рабочим давлением. Значение плотности НГК определяют как отношение массы пробы, отобранной в пробоотборник при рабочих условиях, к известному объему пробоотборника. При пересчете компонентно-группового состава НГК и пластового газа из массовых в молярные доли в способе 3 в качестве молярной массы групп углеводородов C_n принимают молярные массы соответствующих n -алканов (табл. 6.5). В связи с отсутствием данных по средней молярной массе дегазированного конденсата в качестве молярной массы углеводородов C_{12+B} принимают массу додекана ($C_{12}H_{26}$), что несколько снижает точность получаемых данных.

Таблица 6.4

Основные уравнения при расчете состава пластового газа по способу 2

№	Показатель	Формула	Единица измерения
19	Масса НГК в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{нгк}} = \frac{m_{\text{нгк}}}{V_{\text{по}}} \cdot q_{\text{нгк}}$	г/м ³
20	Масса дегазированного конденсата в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{дк}} = \frac{m_{\text{дк}}}{V_{\text{по}}} \cdot q_{\text{нгк}}$	г/м ³
21	Масса газа дегазации в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{гд}} = m_{\text{нгк}} - m_{\text{дк}}$	г/м ³
22	Масса каждого компонента газа дегазации	$m_{i\text{гд}} = \frac{X_{i\text{гд}} m_{\text{гд}}}{100}$	г/м ³
23	Масса каждого компонента дегазированного конденсата	$m_{i\text{дк}} = \frac{X_{i\text{дк}} m_{\text{дк}}}{100}$	г/м ³
24	Молярные доли каждого компонента дегазированного конденсата	$C_{i\text{дк}} = \frac{X_{i\text{дк}} \cdot 100}{\sum \frac{X_{i\text{дк}}}{M_i}}$	%
25	Состав пластового газа	$X_{i\text{пг}} = \frac{m_{i\text{пг}} 100}{m_{\text{пг}}}$	%масс.
26	Массовая доля 10-градусных фракций углеводородов в пластовом газе	$F_{i\text{пг}} = \frac{F_{i\text{дк}} \sum_m X_{\text{дк}}}{\sum_n X_{\text{дк}}}$	%

Таблица 6.5

Основные уравнения при расчете состава пластового газа по способу 3

№	Показатель	Формула	Единица измерения
27	Масса НГК в пересчете на удельный выход НГК	$m_{\text{НГК}} = \frac{q_{\text{НГК}} \cdot \rho_{\text{НГК}} \cdot 10^3}{10^6}$	г/м ³
28	Масса каждого компонента i в НГК	$m_{i\text{НГК}} = \frac{m_{\text{НГК}} \cdot X_{i\text{НГК}}}{100}$	г/м ³

6.2. РАСЧЕТ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПЛАСТОВОГО ГАЗА

Расчет компонентно-фракционного состава НГК и пластового газа проводят следующим образом. В графу 2 таблицы 6.6 вносят данные по компонентно-фракционному составу дегазированного конденсата. В графы 3 и 4 таблицы 6.6 вносят данные по содержанию легких компонентов (неорганические газы, сероводород, сумма меркаптанов и индивидуальные углеводороды C_1-C_5) в НГК и пластовом газе, %масс. Соответствующие данные находятся в графах 16 и 20 таблицы 6.3.

Таблица 6.6

Формат расчета компонентно-фракционного состава НГК и пластового газа, %масс.

Компонент/ фракция	Дегазированный конденсат	НГК	Пластовый газ
1	2	3	4
Сероводород	0,02	19,18	30,46
Диоксид углерода	0,00	4,76	20,19
S_{RSH}	0,24	0,19	0,10
Метанол	0,15	0,39	0,10
Азот	0,00	0,22	0,55
Метан	0,00	2,67	26,41
Этан	0,00	0,81	2,12
Пропан	0,21	1,20	1,45
Изобутан	0,24	0,42	0,31
n -Бутан	1,09	1,40	0,85
Изопентан	1,36	1,21	0,47
n -Пентан	1,82	1,54	0,55
45–60	0,36	0,25	0,06
60–70	5,62	3,91	0,97

1	2	3	4
70–80	1,07	0,75	0,19
80–90	2,97	2,07	0,51
90–100	8,66	6,03	1,50
100–110	2,48	1,73	0,43
110–120	3,75	2,61	0,65
120–130	3,77	2,63	0,65
130–140	3,10	2,16	0,54
140–150	6,24	4,34	1,08
150–160	4,13	2,87	0,72
160–170	4,11	2,86	0,71
170–180	5,33	3,71	0,92
180–190	2,98	2,07	0,52
190–200	3,82	2,66	0,66
200–210	2,50	1,74	0,43
210–220	3,42	2,38	0,59
220–230	2,17	1,51	0,38
230–240	3,21	2,23	0,56
240–250	1,88	1,31	0,33
250–260	2,88	2,01	0,50
260–270	1,49	1,04	0,26
270–280	2,73	1,90	0,47
280–290	2,00	1,39	0,35
290–300	1,45	1,01	0,25
300–310	1,66	1,15	0,29
310–320	1,51	1,05	0,26
320–330	1,08	0,75	0,19
330–340	1,47	1,02	0,25
340–350	1,37	0,95	0,24
350–360	1,20	0,83	0,21
360–370	1,02	0,71	0,18
370–380	0,60	0,41	0,10
380–390	0,75	0,52	0,13
390–400	0,53	0,37	0,09
400–410	0,47	0,33	0,08
410–420	0,39	0,27	0,07
420–430	0,30	0,21	0,05

1	2	3	4
430–440	0,23	0,16	0,04
440–450	0,09	0,07	0,02
450–460	0,03	0,02	0,00
460–470	0,02	0,01	0,00
470–480	0,02	0,01	0,00
480–490	0,02	0,01	0,00

Массовую долю 10-градусных фракций углеводородов в НГК $F_{\text{нгк}}$, %, вычисляют по формуле

$$F_{\text{нгк}} = \frac{F_{\text{идк}} \sum X_{\text{нгк}}}{\sum X_{\text{дк}}}, \quad (6.2)$$

где $F_{\text{идк}}$ — массовая доля 10-градусной фракции углеводорода i в дегазированном конденсате, %; $\sum X_{\text{нгк}}$ — сумма массовых долей углеводородов $C_{6+В}$ в НГК, %; $\sum X_{\text{дк}}$ — сумма массовых долей углеводородов $C_{6+В}$ в дегазированном конденсате, %.

Аналогичным образом вычисляют массовую долю 10-градусных фракций углеводородов в пластовом газе $F_{\text{пг}}$.

6.3. АПРОБАЦИЯ РАЗРАБОТАННОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОВ

На основе результатов химического анализа проб ГС и НГК, а также промысловых данных рассчитан детальный химический состав пластового газа ряда ГКМ (табл. 6.7).

Таблица 6.7

Результаты расчета состава пластового газа Астраханского ГКМ (способ 3)

Компонент	m_i , г/м ³ ГС	X_i , %масс.	C_i , %мол.	Компонент	m_i , г/м ³ ГС	X_i , %масс.	C_i , %мол.
Серооксид углерода	0,08	0,01	0,00	H ₂ S	414,37	29,54	26,14
Сероуглерод	0,68	0,05	0,02	CO ₂	268,01	19,11	13,09
Метилмер-каптан	1,72	0,12	0,08	S _{RSH}	1,66	0,12	0,06
Этилмер-каптан	2,20	0,15	0,08	N ₂	21,55	1,54	1,65
Диметил-сульфид	1,55	0,11	0,05	CH ₄	382,37	27,26	51,24

Компонент	m_i , г/м ³ ГС	X_i , %масс.	C_i , %мол.	Компонент	m_i , г/м ³ ГС	X_i , %масс.	C_i , %мол.
<i>и</i> -Пропил-меркаптан	3,51	0,25	0,10	C ₂ H ₆	29,06	2,07	2,08
<i>н</i> -Пропил-меркаптан	0,99	0,07	0,03	C ₃ H ₈	18,11	1,29	0,88
2-Метил-2-пропил-меркаптан	0,42	0,03	0,01	<i>и</i> -C ₄ H ₁₀	4,15	0,30	0,15
2-Метил-1-пропил-меркаптан	0,64	0,05	0,02	<i>н</i> -C ₄ H ₁₀	9,53	0,68	0,35
1-Метил-1-пропил-меркаптан	4,41	0,31	0,11	<i>и</i> -C ₅ H ₁₂	8,21	0,59	0,24
<i>н</i> -Бутил-меркаптан	0,84	0,06	0,02	<i>н</i> -C ₅ H ₁₂	7,68	0,55	0,23
Диметил-дисульфид	0,11	0,01	0,00	Группа C ₆	18,15	1,29	0,45
Диэтил-сульфид	0,56	0,04	0,01	Группа C ₇	27,00	1,92	0,58
2-Этилтиофен	2,36	0,17	0,05	Группа C ₈	32,15	2,29	0,61
2,5-Диметил-тиофен	1,10	0,08	0,02	Группа C ₉	31,41	2,24	0,53
Тетрагидро-тиофен	0,41	0,03	0,01	Группа C ₁₀	24,39	1,74	0,37
Диэтил-дисульфид	0,02	0,00	0,00	Группа C ₁₁	17,86	1,27	0,25
				Группа C _{12+В}	87,09	6,21	1,10
				Всего	1402,75	100,00	100,00
Всего ССС	21,60	1,52	0,60	C ₅ H _{12+В}	253,93	18,10	4,35
Молярная масса, г/моль	30,608 (расчет по способу 1); 30,607 (расчет по способу 2); 30,457 (расчет по способу 3)						
Плотность, кг/м ³	1,273 (расчет по способу 1); 1,273 (расчет по способу 2); 1,267 (расчет по способу 3)						

Видно, что расхождение между результатами расчета значений молярной массы и плотности пластового газа по способам 1 и 2 практически отсутствует. Большее отличие наблюдается для значений, рассчитанных по способу 3. Расхождение обусловлено тем, что при расчете физико-химических характеристик ПГ по способам 1 и 2 используют экспериментальные значения молярной массы дегазированного конденсата, по способу 3 — экспериментальное значение плотности НГК.

Разработанный комплекс методик аттестован во ФГУП «ВНИИМС» и положен в основу СТО Газпром 5.40-2011 «Пластовый газ. Методика определения компонентно-фракционного состава» [19] (свидетельство о метрологической аттестации МВИ № 01.00225/205-03-11 от 20.01.2012). Методика расчета детального химического состава пластового газа внесена в ФИФОЕИ (регистрационный код — ФР.1.31.2007.13150).

6.4. ДЕТАЛЬНЫЙ СОСТАВ ПЛАСТОВОГО ГАЗА В ГАЗОКОНДЕНСАТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Основные цели проведения ГКИ сформулированы в [273]: подсчет запасов газа и конденсата; составление проекта разработки месторождений; составление проекта обустройства промысла; определение направлений использования конденсата. Для достижения каждой из этих целей необходимо изучение своего комплекса параметров пластовой углеводородной системы.

Для подсчета запасов определяют химический состав пластового газа, представляя содержание тяжелых углеводородов в виде группы C_{5+B} . В то же время хорошо известно, что применяемые методики оценки запасов газоконденсатного сырья характеризуются большими погрешностями. В настоящий момент нельзя однозначно утверждать, что получение более детальной информации по химическому составу пластового газа позволит повысить точность этих оценок в значимой степени. Однако разработка методик расчета полного химического состава пластового газа позволяет изучить влияние степени детальности описания химического состава добываемого сырья на точность оценки запасов ГKM.

Одним из основных факторов, изучаемых при составлении проекта разработки месторождений, является определение давления начала конденсации пластового газа. Как известно, в процессе разработки газоконденсатных месторождений (в отличие от нефтяных) изотермическое снижение пластового давления сопровождается ретроградными процессами конденсации жидких углеводородов из газовой фазы. Очевидно, что в первую очередь происходит ретроградная конденсация наиболее тяжелых углеводородов. На завершающей стадии разработки также происходит изменение состава пластового газа за счет испарения частично сконденсированной жидкой углеводородной фазы. Оценить влияние этих процессов на состав добываемого сырья, имея только данные по содержанию группы углеводородов C_{5+B} , просто невозможно, так как температуры кипения входящих в нее углеводородов варьируются в диапазоне от 36°C для *n*-пентана до 540°C для углеводородов группы C_{44} .

Наконец, детальная информация по фракционному составу добываемого конденсата необходима для обеспечения рабочих параметров установок промысловой обработки газа, перерабатывающих объектов, прогноза загрузки производственных мощностей перерабатывающих объектов и выпуска товарных продуктов [21]. Процедуры получения данной информации методами фи-

зической разгонки описаны в соответствующих нормативных документах. Но в настоящее время ни в каких нормативных документах не прописана очевидная взаимосвязь между номенклатурой и объемами получаемой товарной продукции, с одной стороны, и составом и запасами добываемого сырья, с другой стороны. Поэтому эти параметры считают независимо друг от друга, что приводит к большим нестыковкам между получаемыми результатами [21].

Фазовое поведение и свойства пластовых углеводородных систем экспериментально исследуют с помощью установок фазовых равновесий (УФР) или PVT-установок различных типов [274]. Исследования методом контактной конденсации позволяют определить давление начала конденсации рекомбинированной газоконденсатной смеси; объем конденсирующейся жидкости при снижении давления от начального до минимально возможного и построение на основе этих данных изотерм контактной конденсации. Методом дифференциальной конденсации можно также получить данные по поведению пластовой смеси при разработке залежи, коэффициент конденсатоотдачи системы, а также состав пластовой смеси на каждой стадии эксперимента.

При проведении этих экспериментов на рекомбинированных пробах пластового газа получаемые данные вполне достоверны. Однако получение фазовых диаграмм экспериментальным путем сопряжено со значительными трудовыми и временными затратами [275]. В частности, это вызвано нахождением в составе пластовых систем ряда месторождений неуглеводородных компонентов, обладающих высокой коррозионной активностью и токсичностью, особенно при повышенных давлениях и температурах (сероводород и другие ССС, а также диоксид углерода) [276]. Поэтому при большом числе вводимых в эксплуатацию скважин желательно не прибегать к сложным и трудоемким экспериментам, а иметь достаточно точный расчетный метод, который позволил бы определить фазовые соотношения в широком диапазоне изменений компонентного состава системы, давления и температуры [277].

Известно, что фазовое состояние любой многокомпонентной углеводородной газожидкостной смеси может быть описано уравнением фазовых концентраций, позволяющим определить количество каждой фазы в равновесной термодинамической системе, а также концентрацию отдельных компонентов в каждой из фаз [275]. В настоящее время математические модели, описывающие процессы, которые происходят в пласте, скважинах и промышленном оборудовании при разработке ГKM, получили серьезное развитие [276]. Значительные успехи в разработке и совершенствовании расчетных методов определения параметров парожидкостного равновесия и теплофизических свойств многокомпонентных смесей привели к тому, что точность расчетов определяется уже не только точностью используемых методов, но и точностью определения химического состава пластовой смеси. Нередко влияние погрешности определения состава является доминирующим [276]. Поэтому получение детальной информации о химическом составе пластового газа, включая компонентно-фракционный состав углеводородов группы C_{5+B} , представляет большой теоретический и практический интерес для всех этапов исследования и разработки ГKM.

Глава 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Сжиженные углеводородные газы и ШФЛУ входят в число основных товарных продуктов газовой отрасли. Применение СУГ в качестве моторных топлив накладывает ограничения на содержание в них серосодержащих соединений, метанола, а также непредельных соединений. Непредельные углеводороды легко полимеризуются и осмоляются, что приводит к снижению срока службы двигателей. Присутствующие в топливах ССС при сгорании образуют токсичные оксиды серы, поэтому эти примеси ухудшают в первую очередь экологические свойства топлив. Действующие на территории России НТД на определение химического состава СУГ рассмотрены в главе 1.

Совершенствование технологий очистки легких углеводородных фракций от ССС невозможно без разработки современных методов их определения в углеводородном сырье и продукции. В данной главе рассмотрена разработка комплекса гармонизированных с международными стандартами газохроматографических методик определения углеводородного состава СУГ, ШФЛУ, а также содержания в них ряда примесных компонентов.

7.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

7.1.1. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Как показано в главе 1, результаты определения углеводородного состава СУГ и ШФЛУ с помощью насадочных колонок не отвечают современным требованиям. Существенное повышение информативности получаемых результатов происходит при переходе к капиллярной газовой хроматографии [278]. Благодаря высокой разделяющей способности капиллярной колонки PLOT с модифицированным оксидом алюминия данный метод позволяет определять как тя-

желые углеводородные компоненты (вплоть до группы C_9), так и обеспечивает более точное определение непредельных углеводородов, которые могут присутствовать в ШФЛУ. Анализ сжиженных газов и ШФЛУ проводили на хроматографе «Кристалл 5000.1» производства ЗАО СКБ «Хроматэк» при условиях, указанных в таблице 7.1. Хроматограф был оборудован дозатором ввода жидкой пробы или КрПТ.

Таблица 7.1

Условия определения углеводородного состава СУГ и ШФЛУ

Параметр	Значение
Тип колонки, адсорбент	PLOT, Al_2O_3/KCl
Длина колонки, м	30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,53
Детектор	ПИД
Начальная температура термостата колонки, °C, (время выдержки, мин)	90 (9)
Скорость нагрева термостата колонки, °C/мин	10
Конечная температура колонки, °C	200
Газ-носитель	Гелий
Расход газа-носителя, $см^3/мин$	5–10
Объем пробы, мкл	1
Расход водорода, $см^3/мин$	30–40
Расход воздуха, $см^3/мин$	300–400
Температура испарителя, °C	100
Температура детектора, °C	200
Деление потока	1 : 10–1 : 20
Объем жидкой пробы, $мм^3$	0,1–0,2
Объем пробы (в газообразном состоянии), $см^3$	0,1–0,2

Полученные с помощью разработанной методики анализа хроматограммы СУГ представлены на рисунках 7.1 и 7.2. Идентификацию компонентов проводят по относительным временам удерживания углеводородов, рассчитанным по *n*-бутану (табл. 7.2), или по типовым хроматограммам смесей углеводородов. Содержание углеводородов в пробе СУГ рассчитывают методом внутренней нормализации площадей их пиков с учетом табличных значений массовых коэффициентов чувствительности определяемых компонентов.

Благодаря высокой разделяющей способности капиллярной колонки (эффективность порядка 4000 теоретических тарелок на 1 м) разработанная методика обеспечивает определение более низких концентраций углеводородов (до 0,001%масс.) по сравнению с действующими аналогами [112].

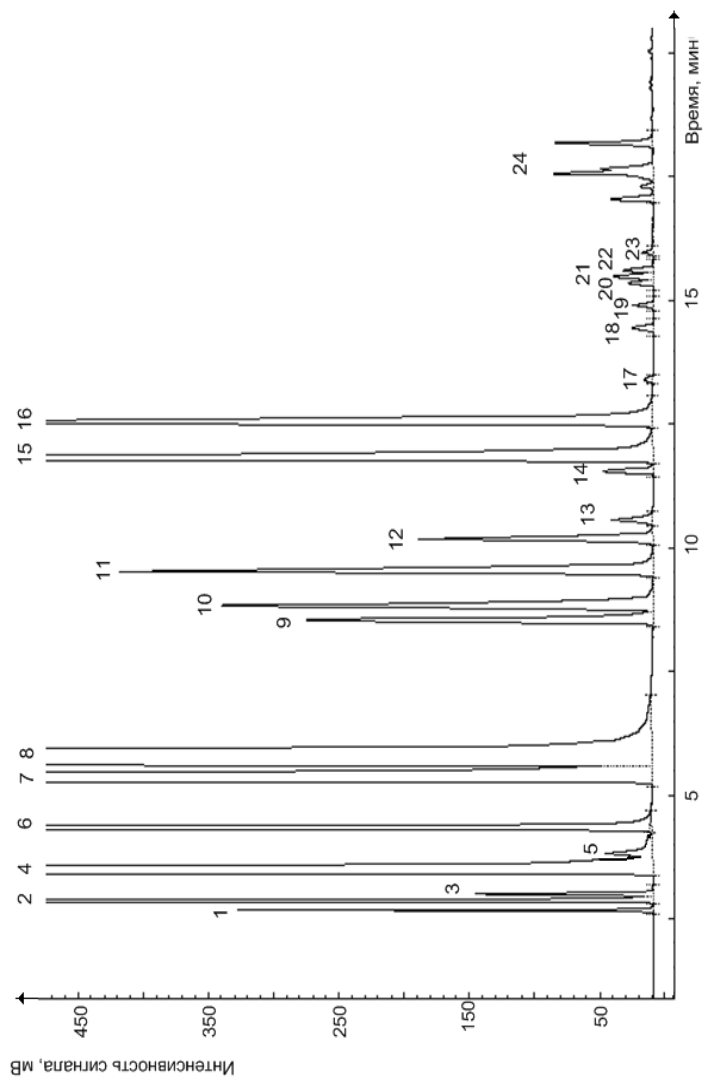


Рис. 7.1

Типовая хроматограмма смеси пропана и бутана технических:

- 1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — пропан; 5 — циклопропан; 6 — пропен; 7 — *i*-бутан; 8 — *n*-бутан; 9 — пропadiен; 10 — ацетилен; 11 — *транс*-бутен-2; 12 — бутен-1; 13 — *i*-бутен; 14 — *цис*-бутен-2; 15 — *i*-пентан; 16 — *n*-пентан; 17 — бугадиен-1,3; 18 — 3-метилбутен-1; 19 — *транс*-пентен-2; 20 — 2-метилбутен-2; 21 — 2-метилбутен-1; 22 — пентен-1; 23 — *цис*-пентен-2; 24 — группа C₆.

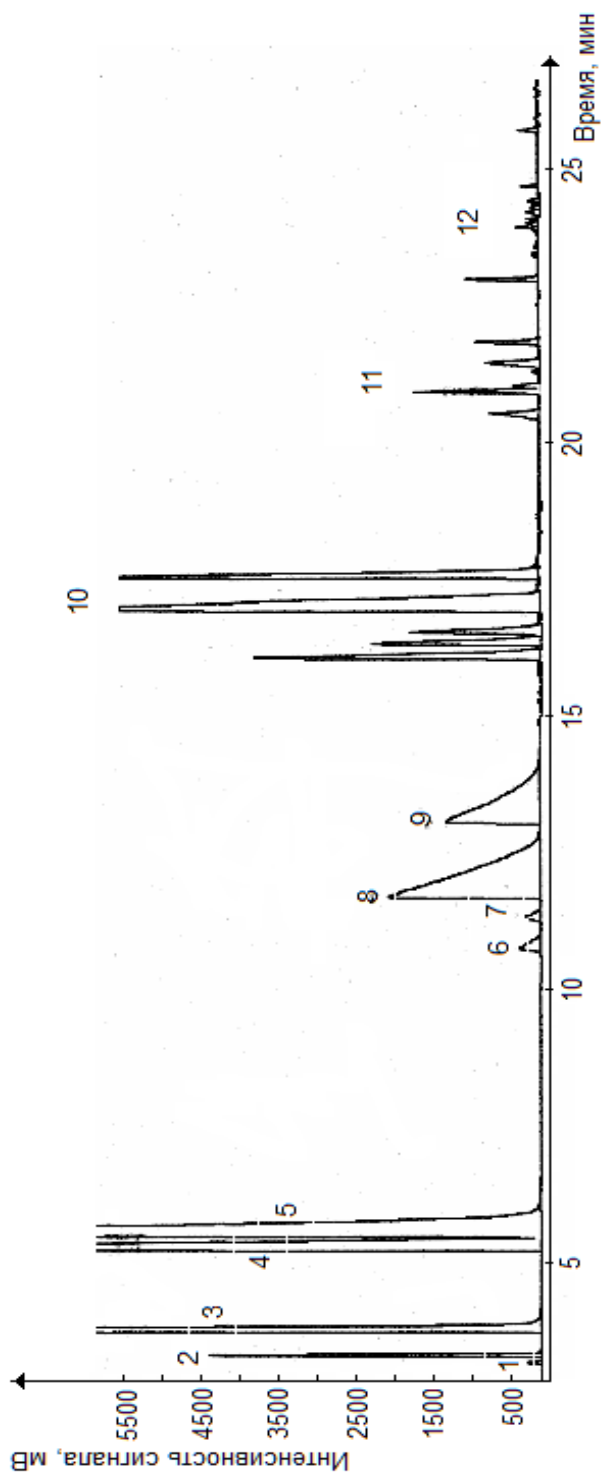


Рис. 7.2

Типовая хроматограмма пробы ШФЛУ:

1 — метан; 2 — этан; 3 — пропан; 4 — изобутан; 5 — *n*-бутан; 6 — изобутен; 7 — *цис*-бутен-2; 8 — изопентан; 9 — *n*-пентан; 10 — группа C₆; 11 — группа C₇; 12 — группа C₈.

Помимо основных углеводородных компонентов СУГ (пропана и изомеров бутана), проводится определение легких углеводородов (метана и этана), а также группового состава тяжелых углеводородов, вплоть до группы C₉. Одновременно также определяют все индивидуальные непредельные углеводороды, которые могут присутствовать в СУГ и ШФЛУ — пропен, *цис*- и *транс*-бутен-2, изобутен и бутен-1.

Таблица 7.2

Относительные времена удерживания t углеводородов для капиллярной колонки типа PLOT с Al₂O₃/KCl

Углеводород	t	Углеводород	t
Метан	0,49	<i>транс</i> -Бутен-2	1,76
Этан	0,52	<i>цис</i> -Бутен-2	2,45
Этен	0,56	Бутадиен-1,3	2,12
Пропан	0,62	Изопентан	2,70
Циклопропан	0,73	3-Метилбутен-1	2,26
Пропен	0,79	<i>n</i> -Пентан	2,92
Пропадиен	1,55	Пентен-1	2,90
Ацетилен	1,61	2-Метилбутен-1	2,79
Изобутан	0,94	<i>транс</i> -Пентен-2	3,00
<i>n</i>-Бутан	1,00	<i>цис</i> -Пентен-2	2,88
Бутен-1	1,87	2-Метилбутен-2	3,26
Изобутен	1,94		

Нами разработан ГОСТ 33012 [211], модифицированный по отношению к международному стандарту ISO 7941 [112]. Наряду с методом А, являющимся аутентичным переводом [112], в ГОСТ 33012 [211] приведен метод В, содержащий разработанную нами методику определения состава СУГ с использованием капиллярной хроматографической колонки [278].

С 01.01.2018 введен в действие технический регламент ТР ЕАЭС 036/2016 «Требования к СУГ для использования их в качестве топлива» [279]. Его наиболее существенным отличием от рассмотренных выше технических условий (ГОСТ 21443 [172], ГОСТ 20448 [188], ГОСТ Р 51104 [171], ГОСТ Р 52087 [223]) является нормирование показателя октанового числа. В перечне стандартов [280] по определению показателей СУГ согласно [279] ГОСТ 33012 [211] рекомендован для определения массовой доли суммы непредельных углеводородов (наряду с ГОСТ 10679 [111], ASTM D 2163 [113] и ГОСТ Р 56869 [114]).

7.1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ И ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Разработанная нами методика анализа СУГ существенно эффективнее своих аналогов. При анализе проб сжиженной пропан-бутановой фракции (ПБФ) и бутана технического (БТ) в соответствии с ГОСТ 10679 [111] в них не было выявлено непредельных углеводородов (табл. 7.3). С помощью разработанной нами методики анализа в тех же самых пробах найдено 0,4–0,7 %масс. непредельных углеводородов, что обусловлено отличной разделяющей способностью использованной капиллярной колонки.

При сравнении химического состава СПБТ из разных источников (табл. 7.4) видно, что продукция, получаемая на нефтехимических предприятиях, обогащена непредельными углеводородами. В первую очередь это касается СПБТ ОАО «ЛУКОЙЛ», в котором их суммарное содержание превышает 5%. Эта же проба содержит намного больше тяжелых углеводородов (вплоть до группы C₇), в то время как самыми тяжелыми углеводородами в СПБТ, отобранной на других предприятиях, являются пентаны.

Таблица 7.3

Результаты определения компонентного состава СУГ, %масс.

Компонент	ПБФ		Бутан технический	
	PLOT с Al ₂ O ₃ /KCl	ГОСТ 10679 [111]	PLOT с Al ₂ O ₃ /KCl	ГОСТ 10679 [111]
Метан	0,034	0,04	0,029	0,04
Этан	0,99	1,17	0,018	0,02
Пропан	35,5	39,8	1,44	1,73
Пропилен	0,001	< 0,001	0,001	< 0,001
Изобутан	23,8	23,0	33,6	34,3
<i>n</i> -Бутан	36,6	33,5	59,4	59,8
Пропадиеи	0,005	< 0,001	0,007	< 0,001
Ацетилен	0,001	< 0,001	0,00	< 0,001
<i>транс</i> -Бутен-2	0,001	< 0,001	0,001	< 0,001
Бутен-1	0,002	< 0,001	0,003	< 0,001
Изобутен	0,403	< 0,001	0,72	< 0,001
<i>цис</i> -Бутен-2	0,006	< 0,001	0,008	< 0,001
Изопентан	2,09	1,94	3,73	3,21
<i>n</i> -Пентан	0,57	0,56	1,02	0,88
Группа C ₆	0,015	< 0,001	0,001	< 0,001
Сумма непредельных углеводородов	0,42	< 0,001	0,74	< 0,001

Таблица 7.4

**Результаты определения углеводородного состава проб СПБТ,
отобранных на различных предприятиях**

Компонент	Сосногорский ГПЗ		Московский НПЗ		ОАО «ЛУКОЙЛ» (Пермнефтегаз- переработка)	
	СПБТ		СПБТ с ГФУ		СПБТ	
	%масс.	%мол.	%масс.	%мол.	%масс.	%мол.
Метан	0,001	0,003	0,11	0,34	0,20	0,61
Этан	0,013	0,021	3,7	6,1	3,0	4,9
Этилен	< 0,001	< 0,001	0,056	0,10	0,090	0,16
Пропан	63,9	70,0	40,9	46,3	45,6	50,5
Циклопропан	0,003	0,002	0,097	0,12	< 0,001	< 0,001
Пропен	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	2,6	3,0
Изобутан	11,9	9,9	17,6	15,1	15,8	13,3
<i>n</i> -Бутан	23,8	19,8	34,8	29,9	26,6	22,3
Пропадиен	< 0,001	< 0,001	0,027	0,034	0,44	0,54
Ацетилен	< 0,001	< 0,001	0,034	0,065	0,62	1,2
<i>транс</i> -Бутен-2	0,001	0,001	0,022	0,020	0,73	0,63
Бутен-1	0,003	0,003	0,008	0,007	0,29	0,25
Изобутен	0,26	0,22	0,055	0,049	0,05	0,04
<i>цис</i> -Бутен-2	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001	0,05	0,04
Изопентан	0,035	0,023	2,2	1,5	2,0	1,4
<i>n</i> -Пентан	0,003	0,002	0,48	0,33	1,4	0,94
Бутадиен-1,3	< 0,001	< 0,001	0,003	0,003	0,008	0,007
3-Метилбутен-1	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001	0,023	0,016
<i>транс</i> -пентен-2	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001	0,020	0,014
2-Метилбутен-2	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001	0,024	0,017
2-Метилбутен-1	< 0,001	< 0,001	0,001	0,001	0,037	0,026
Пентен-1	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,029	0,020
<i>цис</i> -Пентен-2	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,010	0,006
Группа C ₆	0,002	0,001	0,001	0,001	0,31	0,17
Группа C ₇	0,003	0,001	< 0,001	< 0,001	0,064	0,031
Сумма неопредельных углеводородов	0,264	0,224	0,210	0,283	5,02	5,97

7.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЯХ

7.2.1. УНИФИКАЦИЯ РОССИЙСКОЙ И МЕЖДУНАРОДНОЙ НОРМАТИВНОЙ БАЗЫ ПО ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ЖИДКОЙ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПРОДУКЦИИ

Содержание ССС (обычно в виде показателя «массовая доля сероводорода и меркаптановой серы») является одним из параметров, определяющих качество СУГ. ГОСТ Р 52087 [223] ограничивает массовую долю суммы сероводорода и меркаптановой серы в СУГ (не более 0,013% для технических марок, 0,01% — для автомобильных). При этом содержание сероводорода не должно превышать 0,003 %масс. Такой же показатель приведен в ГОСТ 27578 [281] и ГОСТ 20448 [188]. Хотя в ГОСТ 27578 [281] на автомобильные СУГ и присутствует такой показатель, как «массовая доля серы и сернистых соединений», его определение проводится по ГОСТ 22985 [165] — «Метод определения сероводорода, меркаптановой серы и серооксида углерода». Так как ССС других классов (например, органические сульфиды) при таком подходе не учитываются, такое название показателя в [281] является некорректным.

Требования к качеству СУГ, поставляемых на экспорт, нормируются в ГОСТ Р 51104 [171] и ГОСТ 21443 [172]. В этих стандартах для *неодорированных газов*, в зависимости от их марки, ограничивается содержание общей серы (не более 0,005–0,01 %масс.). Вводится также такой показатель, как «испытание на медную пластинку». Этот показатель является полуколичественным и характеризует содержание активных ССС и свободной серы в СУГ. Практически этот показатель характеризует такое важное эксплуатационное свойство топлив, как коррозионная активность. Метод заключается в визуальной оценке состояния медной пластинки после контакта с образцом в течение 1 ч при температуре 38–40°C в присутствии воды. По результатам этой оценки СУГ относят к одному из четырех классов. СУГ выдерживают испытание, если поверхность пластинки соответствует классу 1 — поверхность слегка тусклая, цвет от светло-оранжевого до темно-оранжевого (ГОСТ 21443 [172], ISO 6251 [282]).

В европейском стандарте BS EN 282 [283] (и идентичном ему ГОСТ EN 589 [284]) содержание ССС в СУГ оценивают по следующим показателям: «содержание сероводорода», «общее содержание серы» и «испытание на медную пластинку». Определение сероводорода основано на визуальном детектировании черного сульфида свинца, образовавшегося при взаимодействии сероводорода с ацетатом свинца. Предел детектирования равен 4 мг H_2S на 1 м³ пробы, что соответствует примерно 0,0002 %масс. Таким образом, допустимое по российскому стандарту содержание сероводорода в СУГ (0,003 %масс.) более чем на порядок превышает требования международного стандарта. Что касается показателя «содержание общей серы», нормируемого зарубежными стандартами и

отечественными ГОСТ на экспортные СУГ, они далеко не равнозначны. В отечественных ГОСТ этот показатель нормируется для *неодорированных газов*, а в BS EN 589 [283] — для *одорированных* СУГ (его значение не должно превышать 50 ppm).

Таким образом, необходимо проведение комплекса мер (в первую очередь технологического плана), который позволит вывести качество отечественных СУГ на уровень, соответствующий международным требованиям. Для этого в технических условиях на СУГ, предназначенных для внутреннего потребления, необходимо ввести показатели «содержание общей серы» и «испытание на медную пластинку». Данные показатели должны быть обязательными для определения с целью набора фактической информации и дальнейшего нормирования. По мере набора фактических данных и совершенствования технологии очистки готовой продукции от ССС в ТУ могут быть введены соответствующие ограничения.

В дальнейшем, с целью исключения дублирования получаемой информации, возможна замена показателя «массовая доля сероводорода и меркаптановой серы» на показатель «испытание на медную пластинку».

ШФЛУ как самостоятельный вид продукции существует только в России. Это обусловлено сложившимися в нашей стране технологическими особенностями добычи и переработки сырья, а также структурой собственности на нефте-, газодобывающие и перерабатывающие активы. Поэтому не существует международных НТД, касающихся требований к показателям качества ШФЛУ и методик по их определению. В Российской Федерации также пока не разработан государственный стандарт, регламентирующий показатели качества ШФЛУ. Эти показатели описаны в тех или иных ТУ на продукцию, а определяют их обычно по методикам, разработанным для СУГ.

ШФЛУ в РФ может выступать в качестве полупродукта нефтяной и газовой промышленности, перерабатываемого на том же самом газохимическом комплексе, на котором он был получен. Кроме того, ШФЛУ может выступать в качестве товарного продукта, частично экспортируемого как в страны СНГ, так и дальнего зарубежья. Требования к качеству этих двух типов ШФЛУ могут различаться.

В большинстве ТУ на ШФЛУ в качестве одного из показателей его качества выступает массовая доля сероводорода и меркаптановой серы. Но этот показатель является недостаточным для характеристики суммарного содержания ССС в продукте, в значение которого вносят также вклад ССС других классов (органические сульфиды и дисульфиды, производные тиофена и т. д.). На сегодняшний день перспективным направлением в переработке и реализации ШФЛУ является повышение его качества за счет снижения содержания ССС.

Таким образом, для совершенствования технологии производства и переработки СУГ и ШФЛУ, а также с целью улучшения контроля их качества целесообразно ввести в соответствующие нормативные документы обоснованные требования по допустимому в них суммарному содержанию серы. Важным шагом в этом направлении является разработка современных методов определения серосодержащих соединений в СУГ и ШФЛУ.

7.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

7.2.2.1. ГРАДУИРОВКА ХРОМАТОГРАФА И УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА

Методики определения серосодержащих соединений в СУГ и ШФЛУ основаны на подходах, изложенных в главе 5. СУГ и ШФЛУ — продукты, которые находятся под повышенным давлением собственных паров (до 0,8 МПа). Поэтому для проведения анализа использовали газовый хроматограф, оборудованный системой пневматического ввода проб под давлением, включая систему водяного охлаждения КрПТ, предколонкой (длиной 0,5 м) для удаления высококипящих компонентов пробы, капиллярной колонкой GS-GasPro из кварцевого стекла (длиной 30 м) и ПФД. В дополнение к КрПТ хроматограф оборудован испарителем (рис. 5.10).

Подачу проб СУГ и ШФЛУ из двухвентильного пробоотборника в хроматограф обеспечивают с помощью гидравлического пресса в соответствии с рисунком 5.14. Подачу пробы в хроматограф из пробоотборника поршневого типа осуществляют путем ее вытеснения поршнем с помощью газообразного гелия. Расчет концентраций ССС проводят методом абсолютной градуировки.

Основная часть экспериментальных условий была подобрана во время разработки методики определения ССС в НГК (см. раздел 5.4) — выбор колонки и детектора, температура испарителя, время обратной продувки предколонки. Оптимальные условия для проведения градуировки хроматографа и анализа проб ШФЛУ и СУГ приведены в таблице 7.5.

Градуировку хроматографа проводят по разделу 5.4.2. Типовые градуировочные зависимости приведены на рисунке 3.9. Типовые хроматограммы серосодержащих соединений в СУГ и ШФЛУ приведены на рисунках 7.3 и 7.4.

Таблица 7.5

Условия определения индивидуальных серосодержащих соединений

Параметр	Значение
Капиллярная колонка	GS-GasPro
Длина колонки, м	30
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,32
Начальная температура термостата колонок (изотерма 1), °С, (время выдержки, мин)	60 (2)
Скорость нагрева термостата колонок от изотермы 1 до изотермы 2, °С/мин	15–20
Промежуточная температура термостата колонок (изотерма 2), °С (время выдержки, мин)	235 (10)

Параметр	Значение
Скорость нагрева термостата колонок от изотермы 2 до конечной температуры, °С/мин	1–2
Конечная температура термостата колонок, °С	240
Температура испарительной камеры крана поршневого типа, °С	180
Тип детектора	ПФД
Температура детектора, °С	250
Время обратной продувки предколонок, мин	6
Расход газа-носителя (через испаритель, КрПТ), см ³ /мин	10–20
Давление газа-носителя, кПа	70
Расход водорода, см ³ /мин	120
Расход воздуха, см ³ /мин	50
Деление потока	1 : 10–1 : 20
Объем вводимой жидкой пробы, мм ³	0,1–0,7
Объем вводимого газового стандартного образца, см ³	0,025–0,7

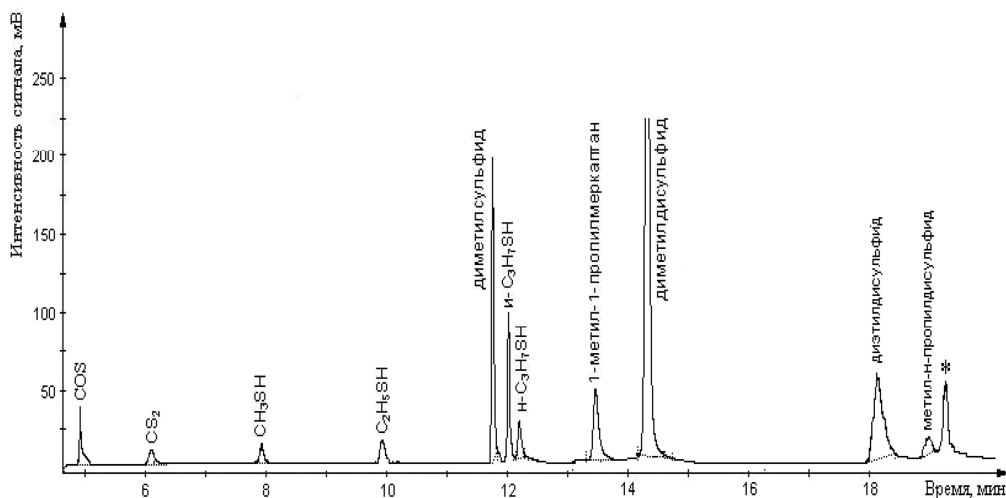


Рис. 7.3

Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в СУГ
(неидентифицированный компонент обозначен звездочкой)

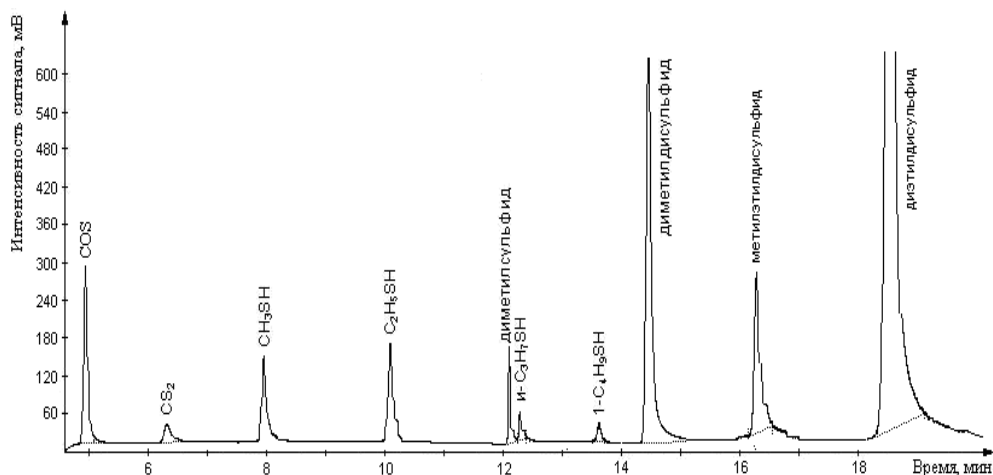


Рис. 7.4

Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в ШФЛУ

Массовую долю определяемого индивидуального серосодержащего соединения в ШФЛУ и СУГ X_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$X_{iCCC} = \frac{10^9 m_i \cdot 100}{10^9 \cdot V \cdot \rho}, \quad (7.1)$$

где $\lg m_i$ — величина, найденная по градуировочной зависимости (логарифм массы серосодержащего соединения i в объеме пробы ШФЛУ или СУГ, введенной в хроматограф); V — объем введенной пробы ШФЛУ или СУГ, см^3 ; ρ — плотность ШФЛУ или СУГ, г/см^3 ; 10^9 — коэффициент пересчета граммов в миллиграммы.

При этом плотность СУГ и ШФЛУ ρ , кг/м^3 , определяют по их компонентному составу в соответствии с ГОСТ 28656 [285].

Разработанная методика анализа положена в основу СТО Газпром 5.41 [207] (регистрационный код методики в ФИФОЕИ ФР.1.31.2012.13149). Сочетание пневматического ввода проб под давлением с капиллярными колонками и ПФД позволяет получать детальную информацию о содержании ССС (до уровня $1 \cdot 10^{-4}$ %масс.) как в очищенных, так и неочищенных технологических потоках в течение максимум 40 мин.

7.2.2.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПРОДУКЦИИ

С использованием разработанной методики в течение нескольких лет проводился мониторинг распределения индивидуальных ССС в пробах СУГ и ШФЛУ Астраханского ГПЗ, Оренбургского ГПЗ и Оренбургского гелиевого завода.

Интерес к данной проблеме обусловлен тем, что использовавшиеся до недавнего времени на российских газоперерабатывающих заводах технологии подготовки сырья и очистки легких углеводородных фракций от ССС были направлены главным образом на удаление из нее сероводорода и легких меркаптанов. В то же время в сырье и, следовательно, в продукции могут присутствовать ССС других классов (серооксид углерода, диалкилсульфиды, диалкилдисульфиды, тиофен и его производные — см. таблицы 3.13 и 4.17).

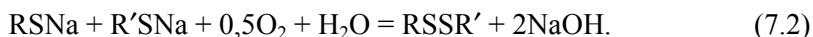
На Астраханском ГПЗ на блоке очистки и получения сжиженных газов проводят переработку нестабильной головки с установки каталитического риформинга и головки стабилизации с блока атмосферной перегонки для получения топливных СУГ для коммунально-бытового потребления марок СПБТ и БТ по ГОСТ 20448 [188]. В состав установки получения СУГ входят следующие узлы:

- очистки СУГ от сероводорода раствором диэтиламина;
- очистки СУГ от меркаптанов раствором щелочи (процесс «Мерокс»);
- осушки СУГ на цеолитах;
- ректификации СУГ.

ШФЛУ получают выделением группы углеводородов C_{3+B} из сырого обессеренного газа на установке осушки и отбензинивания газа. Вместе со СГК с установок стабилизации конденсата ШФЛУ направляют на блок атмосферной перегонки без дополнительной очистки.

При производстве СУГ на Оренбургском ГПЗ сырьевой газ, поступающий с Оренбургского и Карачаганакского газоконденсатных месторождений, проходит аминную очистку от сероводорода и диоксида углерода. Выделенную на установке низкотемпературной масляной абсорбции пропан-бутановую фракцию очищают от остаточного сероводорода, меркаптанов и серооксида углерода по технологии ОАО «ВНИИУС» (процесс типа ДМД-2) с получением товарного СПБТ. Суть процесса аналогична процессу «Мерокс»: экстракцию ССС проводят катализаторным комплексом (15%-ный водный раствор NaOH и катализатора ИВКАЗ) при температуре 30–45°C. ШФЛУ выделяют из газов стабилизации конденсата. ШФЛУ, как и стабильный конденсат, не подвергается очистке от ССС.

В обоих случаях регенерация раствора щелочи основана на каталитическом окислении меркаптидов натрия с образованием различных диалкилдисульфидов по реакции



По результатам анализа проб СУГ Астраханского ГПЗ (табл. 7.6) видно, что сочетание аминовой и щелочной очистки позволяет удалить большую часть сероводорода, сероуглерода и меркаптанов, присутствующих в сырье. В то же время товарные СУГ Астраханского ГПЗ содержат значительные количества диалкилдисульфидов.

Как видно из таблицы 7.7, в пробах неочищенных ПБФ и ШФЛУ Оренбургского ГПЗ доля органических сульфидов ниже суммарного содержания

меркаптанов, в то время как в очищенном СПБТ органические сульфиды являются основными серосодержащими примесями. Более того, содержание диметилдисульфида в очищенном СПБТ в два раза выше, чем в исходном (1790 и 850 ppm соответственно). Аналогичная картина наблюдается для метилэтилдисульфида (260 и 130 ppm соответственно; табл. 7.7). Следовательно, диметилдисульфид и метилэтилдисульфид попадают в товарный продукт не только из сырья, но и в результате побочных реакций процесса очистки получаемой продукции.

Для снижения содержания диалкилдисульфидов в товарных СУГ необходимо проведение реконструкции установок щелочной очистки на Астраханском и Оренбургском ГПЗ в части повышения эффективности разделения устойчивой эмульсии дисульфидного масла в регенерируемой щелочи. Можно также порекомендовать усиление контроля за другим возможным источником загрязнения товарной продукции — каталитическим окислением меркаптидов вне регенератора [286].

Таблица 7.6

Содержание ССС (%масс.) в пробах жидкой углеводородной продукции Астраханского ГПЗ

Компонент	2008 г.		2009 г.		2010 г.
	ШФЛУ, отобранная с У-1.731	БТ, отобранный с У-1.731	ШФЛУ, отобранная с У-1.731	ПБФ после очистки (СПБТ), отобранная с У-1.731	ПБФ после очистки (СПБТ), отобранная с У-1.731
1	2	3	4	5	6
Сероводород	0,0090	0,0001	0,0016	0,0007	0,0005
Сероводород	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Сероводород	< 0,0001	0,0001	0,0004	0,0002	0,0003
Метилмеркаптан	0,2770	< 0,0001	0,1180	0,0082	0,0002
Этилмеркаптан	0,1550	< 0,0001	0,2200	0,0037	0,0002
Диметилсульфид	0,0034	0,0055	0,0143	0,0073	0,0027
Изопропилмеркаптан	0,0500	< 0,0001	0,1720	0,0017	< 0,0001
n-Пропилмеркаптан	0,0150	< 0,0001	0,0367	0,0003	< 0,0001
2-Метил-2-пропилмеркаптан	0,0069	< 0,0001	0,0198	< 0,0001	< 0,0001
2-Метил-1-пропилмеркаптан	0,0021	< 0,0001	0,0049	< 0,0001	< 0,0001
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,0203	< 0,0001	0,0689	< 0,0001	0,0004
1-Бутилмеркаптан	0,0033	< 0,0001	0,0086	< 0,0001	< 0,0001
Диметилдисульфид	0,0357	0,0595	0,7300	0,3260	0,1510
Диэтилсульфид	0,0026	< 0,0001	0,0079	< 0,0001	< 0,0001

1	2	3	4	5	6
2-Этилтиофен	0,0047	< 0,0001	0,0142	< 0,0001	< 0,0001
2,5-Диметилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	0,0014	< 0,0001	< 0,0001
Тетрагидроттиофен	0,0009	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Метилэтилдисульфид	0,0032	0,0232	0,6039	0,1180	0,0586
Диэтилдисульфид	< 0,0001	0,0010	0,0150	0,0044	0,0016
Сумма идентифицированных ССС	0,5890	0,0894	2,0370	0,4710	0,2160
Сумма неидентифицированных ССС	< 0,0001	0,0029	0,1980	0,0407	0,0201

Таблица 7.7

Содержание ССС (%масс.) в пробах жидкой углеводородной продукции Оренбургского ГПЗ

Компонент	2008 г.			2010 г.		
	ШФЛУ до очистки, отобранная с У-09	ПБФ до очистки, отобранная с У-370	СПБТ после осушки, отобранная с У-330	СПБТ до очистки (ПБФ), отобранная с У-370	СПБТ после осушки, отобранная с У-330	
1	2	3	4	5	6	
Серооксид углерода	0,0109	0,0131	< 0,0001	0,0036	< 0,0001	
Сероводород	< 0,0001	0,0007	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	
Сероуглерод	0,0002	0,0002	0,0002	< 0,0001	0,0002	
Метилмеркаптан	0,4720	0,3540	0,0003	0,3220	0,0003	
Этилмеркаптан	2,2230	0,1690	0,0008	0,1630	0,0002	
Диметилсульфид	0,2220	0,0066	0,0177	0,0127	0,0027	
Изопропилмеркаптан	0,0973	0,0001	0,0021	0,0005	< 0,0001	
n-Пропилмеркаптан	0,0043	< 0,0001	0,0003	< 0,0001	< 0,0001	
2-Метил-2-пропилмеркаптан	0,0017	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	
2-Метил-1-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,0023	< 0,0001	0,0006	< 0,0001	< 0,0001	
1-Бутилмеркаптан	0,0044	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	
Диметилдисульфид	0,0316	0,0498	0,0034	0,0851	0,1790	
Диэтилсульфид	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	
2-Этилтиофен	0,0037	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	
2,5-Диметилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	

1	2	3	4	5	6
Тетрагидротиофен	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Метилэтилдисульфид	0,1050	0,0059	0,0067	0,0133	0,0261
Диэтилдисульфид	0,0102	0,0035	0,0015	<0,0001	<0,0001
Сумма идентифицированных ССС	3,1880	0,6030	0,0337	0,6001	0,2080
Сумма неидентифицированных ССС	0,1650	0,0016	0,0056	0,0060	0,0050

Таблица 7.8

Содержание ССС (%масс.) в пробах жидкой углеводородной продукции Оренбургского гелиевого завода

Компонент	2008 г.					2009 г.	
	ШФЛУ до очистки (У-26, блок 550)	ШФЛУ после очистки (У-26, блок 550)	СПБТ (У-26, блок 540)	БТ (У-26, блок 560)	ПТ (У-26, блок 560)	ШФЛУ до очистки (У-26, блок 550)	ШФЛУ после очистки (У-26, блок 550)
1	2	3	4	5	6	7	8
Сероводород	0,0181	0,0132	0,0144	0,0011	0,0251	0,0370	0,0071
Сероводород	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Сероводород	< 0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0001	0,0003	< 0,0001	0,0007
Метилмеркаптан	0,0012	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,0003
Этилмеркаптан	0,0008	0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0076	0,0013
Диметилсульфид	< 0,0001	< 0,0001	0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0072	0,0023
Изопропилмеркаптан	0,0009	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0233	< 0,0001
n-Пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0011	< 0,0001
2-Метил-2-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0055	< 0,0001
2-Метил-1-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
1-Метил-1-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0058	< 0,0001
1-Бутилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0064	0,0034
Диметилдисульфид	0,0010	0,0005	0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0319	0,0037
Диэтилсульфид	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
2-Этилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

Продолжение табл. 7.8

1	2	3	4	5	6	7	8
2,5-Диметилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Тетрагидротиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Метилэтилдисульфид	< 0,0001	< 0,0001	0,0002	< 0,0001	< 0,0001	0,0254	0,0059
Диэтилдисульфид	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0092	< 0,0001
Сумма идентифицированных компонентов	0,0220	0,0139	0,0150	0,0013	0,0255	0,1610	0,0247
Сумма неидентифицированных компонентов	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0108	0,0064

Сырьем Оренбургского гелиевого завода является очищенный от сероводорода и меркаптанов и осушенный на цеолитах NaX углеводородный газ. После выделения ШФЛУ на криогенных блоках она поступает на дополнительную очистку на цеолитах NaX и на разгонку с получением СПБТ, пропана технического (ПТ), БТ и пентан-гексановой фракции. В целом двухступенчатая очистка приводит к тому, что продукция Оренбургского гелиевого завода содержит значительно меньше примесей по сравнению с аналогичной продукцией Оренбургского ГПЗ. Очистку ШФЛУ от серосодержащих соединений на Оренбургском гелиевом заводе проводят методом адсорбции в вертикальных цилиндрических аппаратах, заполненных цеолитом NaX. Как видно из таблицы 7.8, в 2008 г. очищенный ШФЛУ Оренбургского гелиевого завода содержал до 73% от исходного содержания серооксида углерода. Кроме того, повышенное содержание серооксида углерода наблюдалось и в товарном СПБТ. Это связано с особенностями процессов, протекающих при цеолитной очистке. В результате адсорбции воды равновесие реакции (7.3) смещается в сторону образования серооксида углерода и воды:



Поэтому содержание серооксида углерода в продукте после его цеолитной очистки может даже возрастать [287]. Таким образом, полученные данные показали необходимость дополнительной очистки ШФЛУ с помощью сорбента, селективно извлекающего серооксид углерода.

В 2008 г. на Оренбургском гелиевом заводе были начаты работы по реконструкции установок очистки ШФЛУ. В основу модернизации процессов очистки положено совместное использование цеолита NaX и сорбента Selexsorb производства фирмы BASF (модифицированный Al_2O_3), второй из которых селективно сорбирует серооксид углерода. При отработке технологии очистки проводили двухслойную загрузку адсорбера установки очистки ШФЛУ адсорбентами NaX и Selexsorb в различных соотношениях.

Оптимальное соотношение адсорбентов, при котором обеспечивается стабильное производство СУГ с содержанием общей серы не более 50 ppm, составляет 40 %масс. цеолита NaX и 60 %масс. сорбента Selexsorb [286]. Как видно из данных таблицы 7.9, проведенные работы привели к существенному снижению содержания ССС в ШФЛУ и СПБТ. В частности, содержание серооксида углерода в ШФЛУ при использовании сорбента Selexsorb снизилось в 15 раз.

Таблица 7.9

**Содержание ССС (%масс.) в пробах жидкой углеводородной продукции
Оренбургского гелиевого завода (2010)**

Компонент	ШФЛУ до очистки (У-26, блок 550)	ШФЛУ после очистки (У-26, блок 550)	СПБТ (У-26, блок 540)
1	2	3	4
Серооксид углерода	0,0090	0,0006	0,0006
Сероводород	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

1	2	3	4
Сероуглерод	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Метилмеркаптан	0,0038	0,0016	0,0014
Этилмеркаптан	0,0032	0,0017	0,0006
Диметилсульфид	0,0009	0,0008	0,0006
Изопропилмеркаптан	0,0018	0,0016	< 0,0001
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
2-Метил-2-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
2-Метил-1-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
1-Метил-1-пропилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
1-Бутилмеркаптан	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Диметилдисульфид	0,0125	0,0073	0,0123
Диэтилсульфид	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
2-Этилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
2,5-Диметилтиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Тетрагидротиофен	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Метилэтилдисульфид	0,0031	0,0023	0,0049
Диэтилдисульфид	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Сумма идентифицированных ССС	0,0342	0,0171	0,0204
Сумма неидентифицированных ССС	0,0012	0,0022	0,0013

Важно отметить, что получаемые в соответствии с разработанной методикой данные по содержанию индивидуальных ССС могут быть использованы для расчета показателей, нормируемых в легких углеводородных фракциях в настоящее время («массовая доля сероводорода и меркаптановой серы» и «массовая доля общей серы»). Результаты расчета некоторых показателей для легких углеводородных фракций и СГК, отобранных на Астраханском ГПЗ и Оренбургском ГПЗ, представлены в таблице 7.10. Согласно этим данным, ряд проанализированных нами СУГ соответствует требованиям ГОСТ 20448 [188], так как массовая доля сероводорода и меркаптановой серы в этих образцах составляет менее 0,013%. Однако в этих же пробах содержится значительное количество серы, вносимой соединениями других классов.

Так, 110 ppm диметилсульфида, содержащегося в одной из проб БТ Астраханского ГПЗ, вносят в продукт более 50 ppm серы. Именно органические сульфиды не позволяют данной продукции соответствовать таким стандартам, как ГОСТ 21443 [172], ГОСТ Р 51104 [171], и европейскому стандарту BS EN 589 [283], так как согласно им общее содержание серы в СУГ не должно превышать 50 ppm. Для СПБТ, производимого на ОГПЗ, требования стандарта [283] по содержанию общей серы превышены как минимум в 3,6 раза (данные 2008 г.).

Таблица 7.10

Значения показателей качества для легких углеводородных фракций (%масс.), рассчитанные на основе данных по содержанию в них индивидуальных ССС

Образец	Сероводород и меркаптановая сера	Общая сера*
БТ, отобранный с У-1.731 Астраханского ГПЗ (2008)	<0,0001	0,058
ПБФ после очистки (СПБТ), отобранная с У-1.731 Астраханского ГПЗ (2009)	0,0082	0,30
БТ, отобранный с У-1.731 Астраханского ГПЗ (2010)	0,0008	0,54
ПБФ после очистки (СПБТ), отобранная с У-1.731 Астраханского ГПЗ (2010)	0,0004	0,14
СПБТ после осушки, отобранная с У-330 Оренбургского ГПЗ (2008)	0,0018	0,018
СПБТ после осушки, отобранная с У-300 Оренбургского ГПЗ (2010)	0,0003	0,14

* В таблице приведены данные по содержанию общей серы без учета неидентифицированных ССС.

7.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЯХ

7.3.1. ОТБОР ПРОБ СУГ, ШФЛУ

Согласно ГОСТ 14921 [36], ГОСТ Р 55609 [37], при отборе проб СУГ в двухвентильный пробоотборник сливают 15–20% отобранной пробы. Если в отбираемой пробе планируется определение метанола, при ее отборе долю сливаемого СУГ необходимо увеличить до 40–60%. Дополнительный свободный объем необходим для закачки в пробоотборник воды, а также для обеспечения достаточной площади контакта фаз при проведения жидкостной экстракции.

7.3.2. ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАНОЛА ВОДОЙ ИЗ ПРОБ СУГ И ШФЛУ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Сущность разработанного метода заключается в экстракции метанола из пробы СУГ или ШФЛУ водой и последующем анализе полученного экстракта методом газовой хроматографии. Первоначально метанол концентрировали из потока испаренного СУГ в двух поглотителях с водой или водно-солевым раствором и затем определяли в концентрате методом паровой газовой хроматографии [246]. Использование концентрирования позволяет отделить метанол от мешающих определению углеводородов, а также приводит к существенному снижению его пределов обнаружения.

Более предпочтительным является экстрагирование метанола водой непосредственно в пробоотборнике, который содержит известное количество СУГ или ШФЛУ [189]. Воду в пробоотборник вводят при избыточном давлении, превышающем давление собственных паров пробы, которое создают с помощью инертного газа (например, гелия) (рис. 7.5). Соотношения воды и пробы варьировали в диапазоне от 0,5 до 3,3 (по массе). Равновесие при экстракции достигается в течение 10 мин. Установлено, что для полной экстракции метанола достаточно соотношения масс, равного 0,5, причем полученный экстракт перед проведением анализа необходимо разбавлять водой в 20–30 раз.

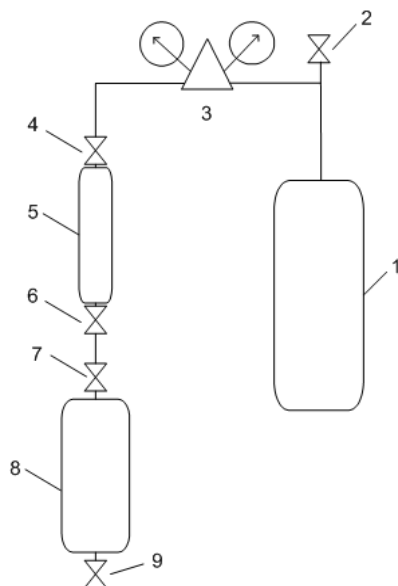


Рис. 7.5

Схема устройства для ввода воды в пробоотборник с использованием газообразного гелия:
 1 — баллон с гелием; 2 — вентиль на баллоне с гелием; 3 — редуктор высокого давления;
 4, 6 — верхний и нижний вентили пробоотборника с водой;
 5 — пробоотборник с водой; 7, 9 — верхний и нижний вентили пробоотборника с пробой;
 8 — пробоотборник с пробой СУГ (ШФЛУ).

При использовании такого подхода удастся избежать разгазирования и изменения состава проб СУГ и ШФЛУ, находящихся под повышенным давлением. Метанол экстрагируется из всего объема пробы, а также с поверхности контейнера, на которой он может частично адсорбироваться. Кроме этого, в экстракт полностью переходит метанол, составляющий основную долю нелетучего остатка СУГ, получаемых на предприятиях ПАО «Газпром».

7.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В ЭКСТРАКТАХ

Анализ градуировочных растворов и водных экстрактов метанола проводят с помощью газового хроматографа «Кристалл 5000.1» с двумя насадочными

хроматографическими колонками (предколонкой и основной аналитической колонкой), заполненными сорбентом Hayesep Q или Porapak Q (Porapak QR), и ПИД. Определение метанола в водных градуировочных растворах и экстрактах проводят при условиях, указанных в таблице 4.4. В результате предварительного концентрирования метанола на получаемой хроматограмме достигается полное отделение пика метанола от пиков углеводов (рис. 7.6).

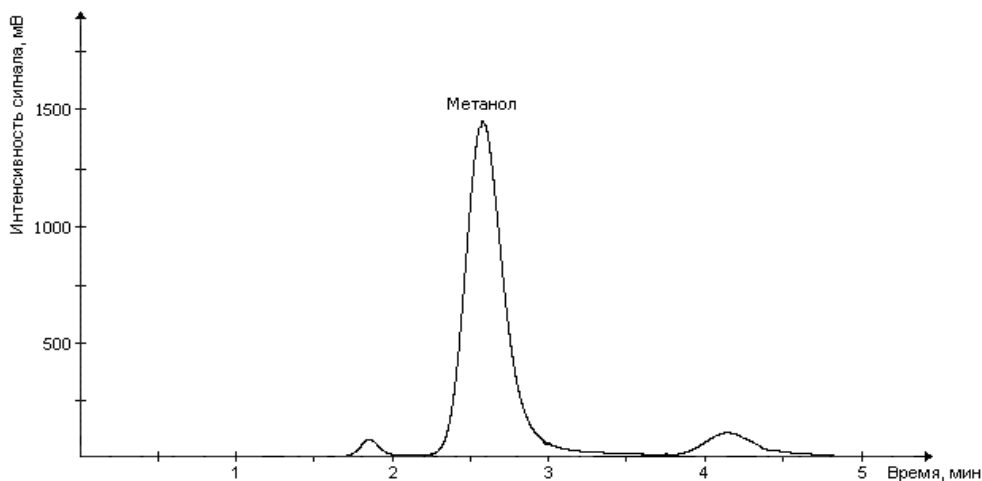


Рис. 7.6

Типовая хроматограмма водного экстракта метанола из пробы СУГ (ШФЛУ)

Концентрацию метанола в поглотительном растворе $Y_{\text{пр}}$, мг/дм³, определяют методом абсолютной градуировки (раздел 4.2.3). На основании полученных данных рассчитывают содержание метанола в исходных пробах. Диапазон определяемых концентраций метанола в СУГ и ШФЛУ — от 0,0001 до 5,00 %масс. Данные подходы положены в основу ГОСТ Р 55997 [210].

7.3.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ПРОБАХ ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

В образцах сжиженного газа и ШФЛУ Уренгойского УПКТ, отобранных в 2002 г., было найдено 3,30 и 1,76 %масс. метанола соответственно (табл. 7.11). Согласно ГОСТ 20448 [188] и ГОСТ Р 52087 [223], объемная доля нелетучего остатка при 20°C в различных марках сжиженного газа не должна превышать 0,7–1,8%; по ГОСТ 27578 [281] требуется отсутствие нелетучего остатка при 40°C. Согласно проведенным нами исследованиям, нелетучий остаток состоит главным образом из метанола. Таким образом, по данному параметру качество проб сжиженного газа Уренгойского УПКТ не соответствовало требо-

ваниям вышеперечисленных ГОСТ. К 2007 г. содержание метанола в СУГ и ШФЛУ Уренгойского УПКТ было снижено в 4–5 раз (табл. 7.11). Это свидетельствует об успешно проведенных мероприятиях по доочистке сжиженного пропана и пропан-бутана от метанола.

Таблица 7.11

Содержание метанола (%масс.) в пробах жидкой углеводородной продукции, отобранных на заводе по подготовке конденсата к транспорту (ЗПКТ) ООО «Газпром переработка»

Проба	Отношение массы воды к массе пробы	$\bar{X} \pm \Delta$
Сжиженный пропан-бутан		
Проба 1 (2007)	2,0	1,40±0,06
Проба 2 (2007)	0,5	1,30±0,06
	1,1	
Сжиженный пропан		
Проба 1 (2002)	Концентрирование из испаренного газа	3,3±0,1
Проба 1 (2007)	3,0	0,70±0,03
	3,3	
	3,0	
Проба 2 (2007)	0,5	0,57±0,03
	0,5	
ШФЛУ		
Проба 1 (2002)	Концентрирование из испаренного газа	1,30±0,06
Проба 1 (2007)	2,6	0,36±0,02
	1,9	
	2,0	
Проба 2 (2007)	2,0	0,34±0,02
	1,9	

Экспериментальные данные по содержанию метанола в легких углеводородных фракциях были использованы при разработке компьютерных моделей технологических установок. Это позволило улучшить адекватность модели, оптимизировать процесс переработки природного газа и нефтегазоконденсатного сырья, уточнить полный состав добываемого флюида, а также разработать рекомендации по снижению потерь используемого реагента — метанола [44].

Глава 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ДИСТИЛЛЯТОВ И СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

К основной жидкой углеводородной продукции газовой отрасли относится СГК и дистилятные топлива (дистиляты). Дистиляты и СГК могут являться как полупродуктами переработки сырья газоконденсатных месторождений, так и конечными товарными продуктами производства. На большинстве действующих газоперерабатывающих комплексов сегодня распространен именно второй вариант, поэтому для успешной реализации данной группы товарных продуктов необходимо их соответствие установленным требованиям качества. В то же время информация о химическом составе СГК и дистилятов, направляемых на дальнейшую переработку, также весьма существенна, поскольку позволяет разработать оптимальные технологические решения.

В данной главе рассмотрена разработка комплекса гармонизированных с международными стандартами газохроматографических методик определения химического состава дистилятов и СГК.

8.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА ДИСТИЛЛЯТОВ И СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Продукты переработки УВС (в данном случае дистиляты) обычно характеризуются относительно узким диапазоном температур кипения входящих в них компонентов (например, 95 %об. дизельного топлива должно перегоняться при температуре не выше 360°C [216]). Перегонка УВС приводит также к полному удалению из бензина, керосина и других жидких нефтепродуктов легких углеводородных газов, которые, следовательно, нет необходимости определять. В то же время СГК может содержать газообразные углеводороды, пусть и в незначительных количествах. При этом значительная часть СГК производится из нефтегазоконденсатных смесей и поэтому характеризуется довольно тяжелым высокопарафинистым составом. Для определения полного фракционного состава таких образцов необходимо учитывать содержание нелетучего остатка —

тяжелой части пробы, не выкипающей при температуре ниже 545°C (например, асфальтены). При разработке методик анализа эти различия в составе дистиллятов и СГК необходимо учитывать.

Фракционным составом называют зависимость, связывающую количество выкипающего продукта и температуру кипения (см. гл. 1). Именно фракционный состав жидких углеводородных продуктов наиболее информативен для оптимизации режима работы технологических установок и расчета материальных балансов производства. Такой способ представления состава также обычно прописан в нормативных документах для оценки качества товарной продукции.

8.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПРОДУКТОВ МЕТОДОМ ФИЗИЧЕСКОЙ РАЗГОНКИ

В основе всех физических методов определения фракционного состава лежит дистилляция — тепловой процесс разделения сложной смеси жидких углеводородов на фракции с различными температурными интервалами кипения путем испарения анализируемого продукта с последующей дробной конденсацией образовавшихся паров [288].

В зависимости от числа ступеней конденсации паров различают три варианта дистилляции жидкой углеводородной пробы:

- простая дистилляция — процесс испарения пробы, при котором образовавшиеся пары полностью удаляются из нагреваемой емкости (колбы), конденсируются в охлаждающем блоке и поступают в приемник;
- дистилляция с дефлегмацией — процесс испарения пробы, при котором часть высококипящих фракций конденсируется из образовавшихся при прохождении охлаждаемого участка горловины колбы (дефлегматора) паров, и образовавшаяся флегма стекает обратно в колбу. Оставшиеся пары, обогащенные низкокипящими компонентами, конденсируются в охлаждающем блоке и поступают в приемник;
- ректификация — дистилляция с многократно повторяющейся дефлегмацией паров, что обеспечивает максимальное обогащение пара низкокипящими компонентами, а образующейся флегмы — высококипящими.

Каждый из вышеперечисленных методов имеет свои преимущества и недостатки, которые накладывают ограничения на области их применения. Кривые 1–4 (рис. 8.1) показывают различия в результатах перегонок одного и того же вида нефти, выполненных различными методами [288].

Как видно из рисунка 8.1, при перегонке нефти до одной и той же температуры $t_{\text{кп}}$ наименьший выход светлых фракций (V_4) будет получен при использовании ректификации, а наибольший выход фракций (V_3) — при использовании непрерывной простой дистилляции. При этом простая дистилляция позволяет получить наименьшую степень четкости выделения фракции из кипящей нефти, а ректификация — наибольшую.

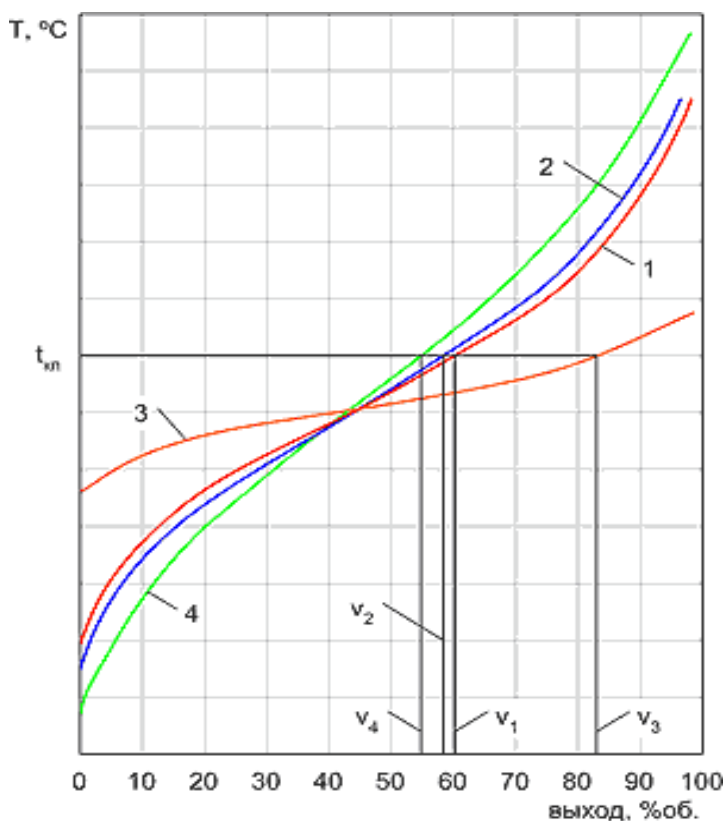


Рис. 8.1

Взаимосвязь между выходом фракций нефти и конечной температурой перегонки при использовании различных методов фракционирования [288]:

- 1 — периодическая простая дистилляция; 2 — дистилляция с дефлегмацией;
3 — непрерывная простая дистилляция; 4 — ректификация.

Эти три варианта дистилляции положены в основу большинства лабораторных методов определения фракционного состава жидких углеводородных продуктов.

Наиболее доступным методом определения фракционного состава является простая дистилляция, которая может быть периодической и непрерывной. Суть периодической простой дистилляции заключается в нагреве и постепенном испарении исходной пробы в колбе с последующей конденсацией образовавшихся паров в холодильнике и дальнейшим сбором выделенных фракций. Такой метод определения фракционного состава жидких углеводородных продуктов стандартизирован практически во всех странах. В Российской Федерации на этом принципе основан метод определения фракционного состава нефтепродуктов по ГОСТ 2177 [289], который является аутентичным переводом ISO 3405 [290], а также его аналог ГОСТ Р ЕН ИСО 3405 [291]. В США также действует аналогичный метод ASTM D 86 [292]. Как правило, простую дистилляцию применяют для анализа светлых нефтепродуктов.

Ректификация является наиболее точным термическим методом определения фракционного состава нефти, так как при ее использовании достигается максимальная четкость разделения фракций. Соответственно, кривая 4 на рисунке 8.1 имеет наибольшую крутизну. Однако выполнение этого анализа на лабораторных ректификационных установках очень трудоемко и продолжительно (10–20 ч) и требует значительных количеств анализируемой пробы (от 100 мл до 5 л).

В настоящее время определение фракционного состава методом периодической ректификации производится по ГОСТ 11011 [252]. Данный стандарт устанавливает метод определения фракционного состава нефти и нефтепродуктов при атмосферном давлении и под вакуумом. Разделение на фракции ведется на аппарате АРН-2, который рассчитан на перегонку нефти до 450–500°C. Для перегонки на аппарате АРН-2 допускается нефть, стабильный газовый конденсат или нефтепродукт с содержанием воды не более 0,5%. При превышении указанного содержания воды анализируемую пробу обезвоживают.

В процессе перегонки фиксируют количество отогнанного дистиллята и соответствующие ему температуры кипения исходной пробы. Определяют массовые доли выхода отдельных фракций и по полученным данным строят кривую истинной температуры кипения. На основании кривой ИТК устанавливают потенциальное содержание в стабильном конденсате или нефти отдельных фракций, нефтепродуктов или их компонентов. Фракционный состав по ИТК является наиболее объективным показателем состава жидких углеводородных продуктов. Собранные фракции исследуют с целью определения их физико-химических свойств, группового и индивидуального углеводородного состава.

Аналогичным зарубежным стандартом является ASTM D 2892 [87]. Данный стандарт устанавливает процедуру определения фракционного состава стабилизированной сырой нефти до температуры 400°C (в пересчете на атмосферное давление), а также любых нефтепродуктов за исключением легкокипящих сжиженных нефтяных газов и легких фракций. Ректификационная колонка, применяемая в [87], должна обладать эффективностью разделения, соответствующей от 14 до 18 теоретическим тарелкам при соотношении возврата орошения к испарению, равном 5 : 1.

В соответствии с [87], если анализируемая проба нефти содержит более 0,3% по объему воды, ее предварительно осушают. Первый этап перегонки проводят при атмосферном давлении до температуры кипящей пробы не выше 310°C (температура пара не должна превышать 210°C) или до появления признаков разложения компонентов пробы. Получение более высококипящих фракций осуществляют при пониженном до 13,3 кПа (100 мм рт. ст.) давлении. Данный этап перегонки также ведут до температуры кипящей пробы не выше 310°C. Завершающий этап перегонки выполняют при давлении 13,3–0,266 кПа (100–2 мм рт. ст.) до достижения температуры пара 400°C (в пересчете на атмосферное давление). Каждую полученную фракцию собирают в отдельный приемник, измеряют ее массу и плотность. На основании полученных данных строят кривую ИТК.

Как уже было сказано, методы физической перегонки и ректификации обладают таким серьезным недостатком, как длительность подготовки аппаратуры и проведения испытаний. Это делает их малопригодными для оперативно-го технологического контроля. К отрицательным аспектам методов физической перегонки и ректификации можно отнести и значительный объем анализируемой пробы. Кроме этого, процесс перегонки требует жесткого контроля и предельного внимания исполнителя, даже при использовании автоматического оборудования. Поэтому в последнее время для получения данных по фракционному составу углеводородных проб широко используют газовую хроматографию (см. гл. 1). Имитированная дистилляция позволяет получать данные по фракционному составу жидкой углеводородной продукции с высокой точностью благодаря стабильности режима хроматографического анализа и программной обработке результатов. Расхождение кривой ИТК имитированной дистилляции с экспериментальной кривой, полученной методом физической разгонки, обычно не превышает 2–3% (отн.) [288].

8.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ДИСТИЛЛЯТОВ И СГК МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Действующие НТД различного уровня, содержащие методики такого рода, рассмотрены в главе 1. Ниже рассмотрены разработки химико-аналитической лаборатории ООО «Газпром ВНИИГАЗ».

8.1.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ДИСТИЛЛЯТОВ

Нами использованы подходы, аналогичные изложенным в зарубежных стандартах ASTM D 2887 [85] и ISO 3924 [86], а также в стандартах ПАО «Газпром» по определению состава нестабильного газового конденсата [19], [97] (см. гл. 4).

Определения проводят с помощью газового хроматографа, оборудованного ПИД и капиллярной колонкой, которая делит компоненты пробы в порядке возрастания их температур кипения. Применяли газовый хроматограф «Кристалл 5000.2» и металлическую капиллярную колонку DB-1 длиной 10 м, внутренним диаметром 0,53 мм (неподвижная фаза — 100%-диметилполисилоксан с толщиной слоя 2,65 мкм). Хроматограф должен быть оборудован термостатом, обеспечивающим программируемое регулирование скорости подъема температуры и поддержание заданной температуры с погрешностью не более 0,1°C во всем интервале рабочих температур. Система ввода пробы может работать либо в изотермическом режиме при температуре, соответствующей максимальной температуре колонки, либо возможен прямой ввод пробы в колонку с тем или иным способом программирования температуры начального участка ко-

лонки (табл. 8.1). Для анализа образцов с начальной температурой кипения ниже 93°C (200°F) требуется охлаждение колонки до температуры ниже комнатной (как правило, с помощью твердой углекислоты или жидкого азота).

Таблица 8.1

**Условия определения фракционного состава дистиллятов (нефтепродуктов)
при использовании капиллярных колонок**

Параметр	Значение		
Название колонки	DB-1	HP-1	HP-1
Длина колонки, м	30	5	10
Диаметр колонки (внутренний), мм	0,53		
Неподвижная фаза	100%-диметилполисилоксан		
Толщина плёнки НФ, мкм	1,5	0,88	2,65
Детектор	ПИД		
Расход газа-носителя (азота/гелия), см ³ /мин	10	12	10-20
Расход добавочного газа через детектор, см ³ /мин	20		
Расход водорода, см ³ /мин	30		
Расход воздуха, см ³ /мин	300		
Начальная температура колонки (время выдержки 1–2 мин), °C	0–35		
Скорость нагрева термостата колонки, °C/мин	15–20	10	15–20
Конечная температура колонки (время выдержки 6 мин), °C	340–350	350	350
Ввод пробы в хроматограф	Температура испарителя 320–340°C	Прямой ввод пробы в колонку	Температурно-программируемый нагрев испарителя от 40 до 340°C
Температура детектора, °C	340–350	380	350
Разбавление пробы (стандартного образца) сероуглеродом	1:4	1:10	Без разбавления
Объем вводимой пробы, мм ³	0,5–1,0	1	0,2

Перед выполнением анализа проводят проверку соответствия аналитической аппаратуры требуемым характеристикам. Сюда входит определение разрешающей способности хроматографической колонки, отклика детектора и асимметрии пиков при условиях, приведенных в таблице 8.1. Затем проводят холостой опыт — после выхода хроматографа на требуемый режим в него вводят 0,1–1 мм³ сероуглерода и регистрируют базовую линию при условиях эксперимента. Это необходимо в связи с нормальным явлением повышения базовой линии вблизи максимума температуры колонки. Факторы, влияющие на

стабильность базовой линии, — это фон колонки, фон прокладки, контроль температуры детектора, постоянство потоков газа носителя и газов, питающих детектор, утечки, инструментальный дрейф и т. д.

Для определения фракционного состава дистиллятов необходимо перевести времена удерживания компонентов анализируемой пробы в значения их температур кипения. Для этого хроматографируют раствор стандартной смеси углеводородов, покрывающих ожидаемый для проб диапазон температур кипения, в сероуглероде — смесь *n*-алканов от C₆ до C₄₄ согласно ASTM D 2887 [85] (например, производства Sigma-Aldrich, США) или ее отечественный аналог (ГСО 10525-2014).

Для построения зависимости содержимое ампулы с вышеуказанной смесью углеводородов разбавляют сероуглеродом (1 : 10) и тщательно перемешивают. Объем вводимого в газовый хроматограф раствора смеси *n*-алканов (от 0,2 до 1,0 мм³) подбирают таким образом, чтобы получаемые пики имели правильную форму. Типовая хроматограмма смеси *n*-алканов приведена на рисунке 4.8. На полученной хроматограмме определяют времена удерживания, соответствующие регистрации максимума пиков индивидуальных *n*-алканов. Время удерживания и температуру кипения для каждого компонента смеси вносят в таблицу, которую используют для построения градуировочного графика (рис. 1.18). При проведении анализов на основании полученной зависимости шкалу времени удерживания переводят в шкалу температуры кипения. В идеальном случае зависимость, приведенная на рисунке 1.18, должна иметь линейную форму, но на практике полностью исключить ее кривизну вряд ли возможно. Наибольшее отклонение от линейности вносят низкокипящие *n*-алканы, которые характеризуются небольшими временами удерживания и значительными различиями в температурах кипения.

При проведении анализов согласно разработанной методике пробу дистиллята вводят в испаритель и хроматографируют при тех же условиях, при которых проводили холостой опыт и анализ стандартной смеси *n*-алканов (см. табл. 8.1). Для снижения количества подаваемой в хроматограф пробы и улучшения точности ее дозирования (особенно при анализе вязких проб) их разбавляют сероуглеродом (в соотношении 1 : 4 или 1 : 10). Этого разбавления достаточно для получения удовлетворительного разрешения пиков на хроматограмме, при этом сильного загрязнения колонки высококипящими компонентами пробы не происходит. Сероуглерод почти не регистрируется пламенно-ионизационным детектором. Соответствующий пик в виде небольшого плато располагается на хроматограмме после пика *n*-пентана и не мешает определению углеводородов. На полученной хроматограмме пробы проводят идентификацию пиков *n*-алканов путем сравнения их времен удерживания с временами удерживания, полученными при анализе стандартной смеси *n*-алканов (рис. 4.8). Типовая хроматограмма приведена на рисунке 8.2.

По разности между площадями хроматограмм анализируемой пробы и холостого опыта вычисляют скорректированную площадь хроматограммы пробы. Далее определяют значения времени, при которых площадь хроматограммы составляет 0,5 и 99,5% от ее суммарной площади.

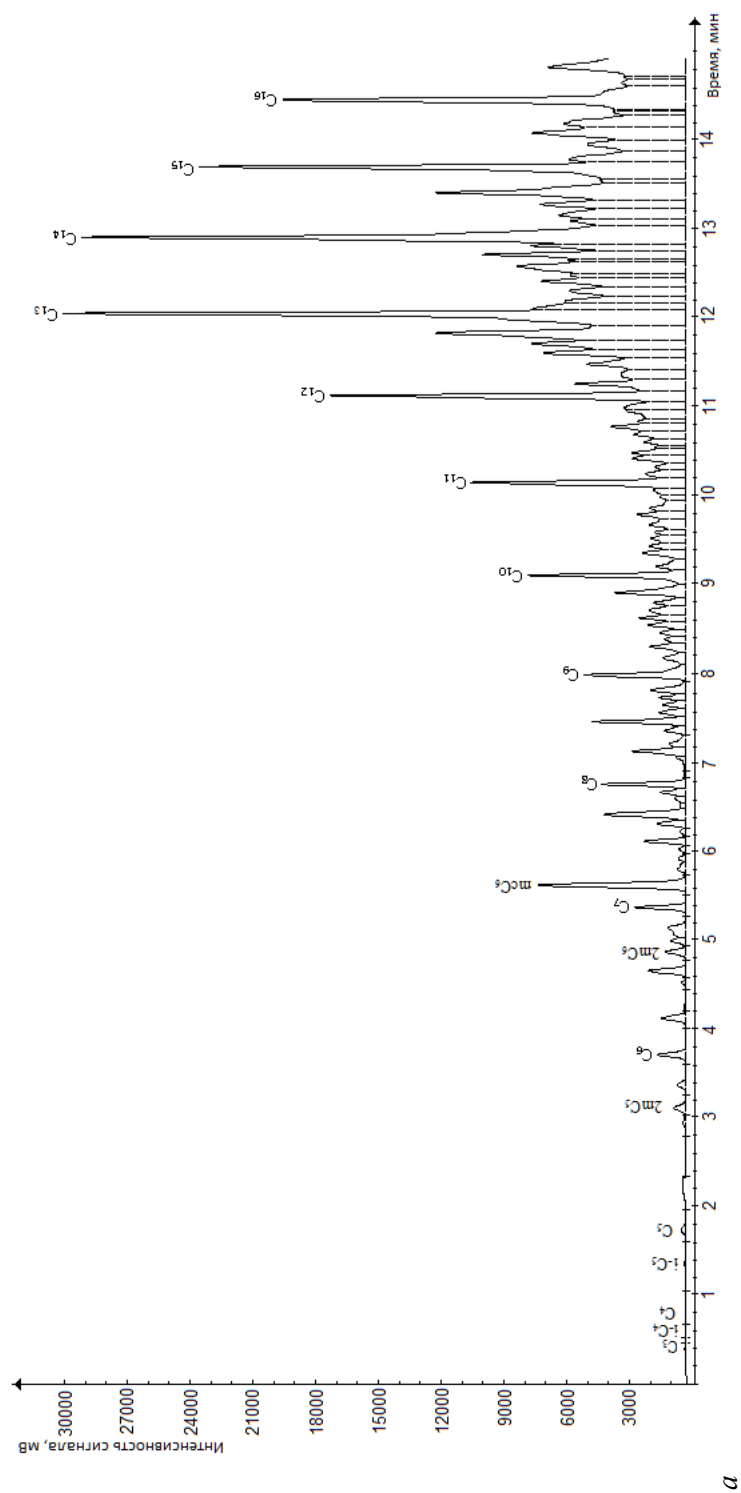


Рис. 8.2 (начало)

Хроматограмма пробы дизельного топлива (фракция 180–340°С) Сургутского ЗСК, условно разделенная на две части

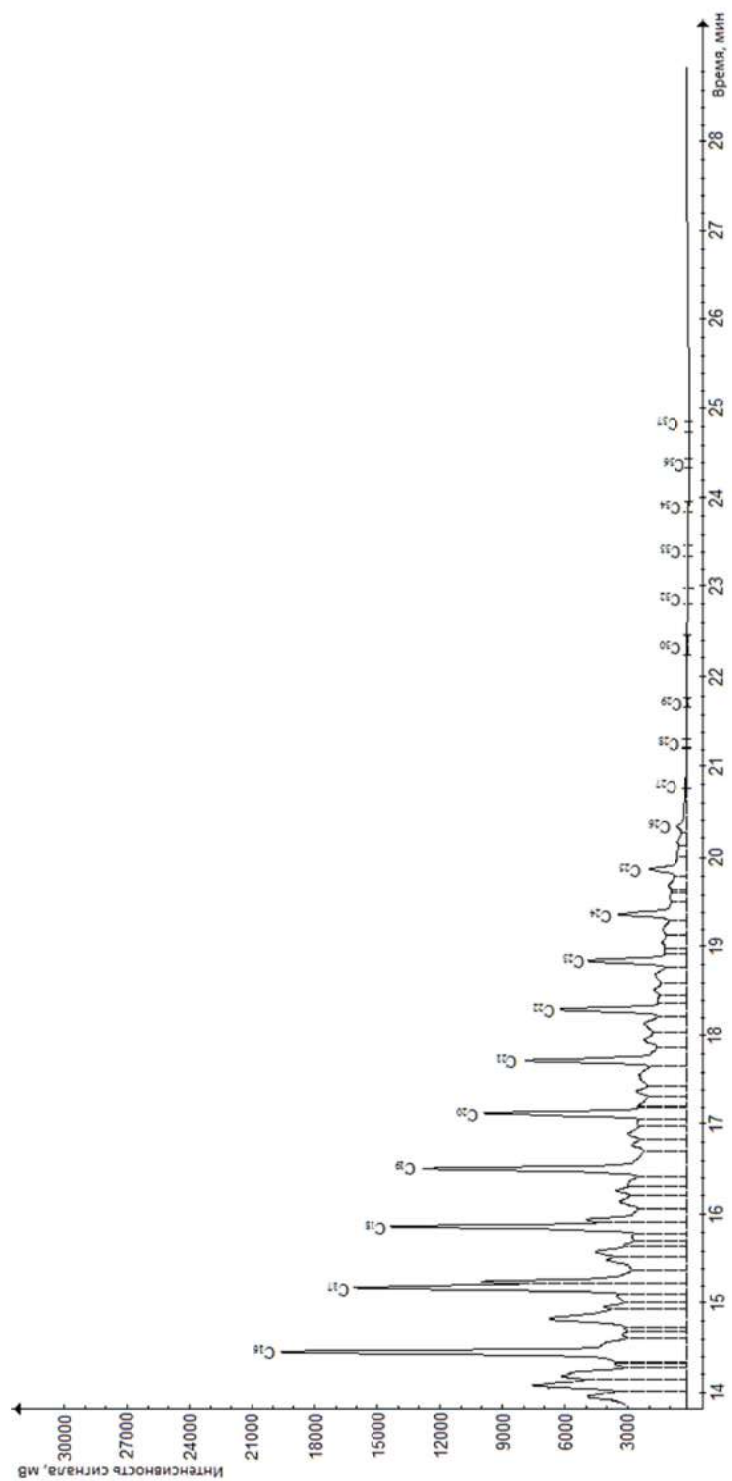


Рис. 8.2 (окончание)

Хроматограмма пробы дизельного топлива (фракция 180–340°C) Сургутского ЗСК, условно разделенная на две части

Соответствующие данным временам температуры являются температурами начала кипения пробы $T_{НК}$ и конца кипения пробы $T_{КК}$. Обработку результатов имитированной газохроматографической дистилляции проводят в соответствии с рекомендациями разработчиков используемого программного обеспечения (например, «Хроматэк дистилляция» ЗАО СКБ «Хроматэк»). Методом нормализации рассчитывают степень отгона пробы для каждой точки временной шкалы хроматограммы. Для этого умножают скорректированную площадь хроматограммы пробы для каждой точки временной шкалы на 100 и делят на суммарную скорректированную площадь. С использованием графика зависимости времен удерживания углеводородов от их температур кипения (см. рис. 1.18) полученные данные пересчитывают в зависимость доли отгона пробы (с шагом 1%) от температуры. В дополнение к этим данным по фракционному составу анализируемой пробы представляют также температуры начала и конца кипения пробы. Правильность проведения ИГХР проверяют путем анализа стандартного образца фракционного состава фирмы Supelco — ASTM D 2887 Reference Gas Oil (рис. 4.11).

Примеры расчетов при проведении ИГХР и получаемых при этом результатов приведены в главе 4.

8.1.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Для анализа СГК, который может содержать компоненты с температурами кипения выше 545°C, выбран подход, аналогичный изложенному в ASTM 5307 [93] и разработанному на его основе ГОСТ Р 54291 [234].

Как и при определении фракционного состава дистиллятов, перед проведением газохроматографического анализа пробы СГК проводят холостой опыт. Имитированную газохроматографическую разгонку углеводородов до C_{44} также проводят по аналогичной процедуре. Условия проведения анализа СГК и градуировки хроматографа представлены в таблице 4.8. Количественный расчет проводят методом внутренней нормализации, при этом легкие углеводороды C_1 – C_5 определяют одновременно с углеводородами C_6 – C_{44} . (Суммарное содержание всех углеводородов, зарегистрированных на хроматограмме, принимают равным 100%.) При расчете содержания легких углеводородов C_1 – C_5 используют табличные значения коэффициентов чувствительности для ПИД согласно IP 344 [84] (табл. 8.2). При этом принимают значения коэффициентов чувствительности группы углеводородов от гексанов и выше равными 1,00.

Для определения нелетучего остатка проводят анализ пробы СГК с внутренним стандартом и без него (рис. 8.3). В качестве внутреннего стандарта используют смесь четырех *n*-алканов с числом атомов углерода от C_{14} до C_{17} , взятых примерно в равных количествах (например, Internal Standart Mixture 20), состоящая из (%масс.): 33,3 тетрадекана, 13,3 пентадекана, 26,7 гексадекана, 26,7 гептадекана.

Массовые относительные коэффициенты чувствительности K
(газ-носитель — гелий)

Соединение	K
Метан	1,114
Этан	1,047
Пропан	1,023
Изобутан, <i>n</i> -бутан	1,012
Изопентан, <i>n</i> -пентан	1,005
<i>n</i> -Гексан	1,000

Проведение дополнительного анализа позволяет определить теоретическую общую площадь T для хроматограммы пробы исходного СГК (с учетом нерегистрируемых компонентов):

$$T = (AIS \cdot z - BIS) \cdot \frac{1 - X_{\text{ст}}}{X_{\text{ст}}}, \quad (8.1)$$

где AIS — площадь участка с пиками внутреннего стандарта на хроматограмме А (см. рис. 8.3), единицы счета; BIS — площадь участка, соответствующего положению пиков внутреннего стандарта, на хроматограмме Б (см. рис. 8.3), единицы счета; z — отношение суммарных площадей пиков углеводородов на хроматограммах, полученных при анализе СГК с добавлением и без добавления внутреннего стандарта; $X_{\text{ст}}$ — массовая доля внутреннего стандарта в смеси с СГК.

Массовую долю нелетучего остатка, выкипающего при температурах выше 545°C, вычисляют по формуле

$$RES = 100 - \left(\frac{B}{T} \cdot 100 \right), \quad (8.2)$$

где B — суммарная площадь пиков всех углеводородов до $n\text{-C}_{44}$ на хроматограмме Б (см. рис. 8.3), единицы счета; T — теоретическая общая площадь для хроматограммы СГК, единицы счета, вычисленная по формуле (8.1).

Массовую долю углеводородов $C_1\text{--}C_5$ и фракций углеводородов до температуры кипения $n\text{-C}_{44}$, %, в пробах СГК вычисляют методом нормализации площадей пиков всех углеводородов на хроматограмме исходной пробы СГК по формуле

$$X_i = \frac{S_i \cdot K_i \cdot 100}{\sum (S_i \cdot K_i)}, \quad (8.3)$$

где S_i — площадь пика индивидуального углеводорода $C_1\text{--}C_5$, фракций углеводородов до температуры кипения $n\text{-C}_{44}$ (545°C) на хроматограмме исходной пробы Б, единицы счета; K_i — относительные массовые коэффициенты чувствительности (см. табл. 8.2).

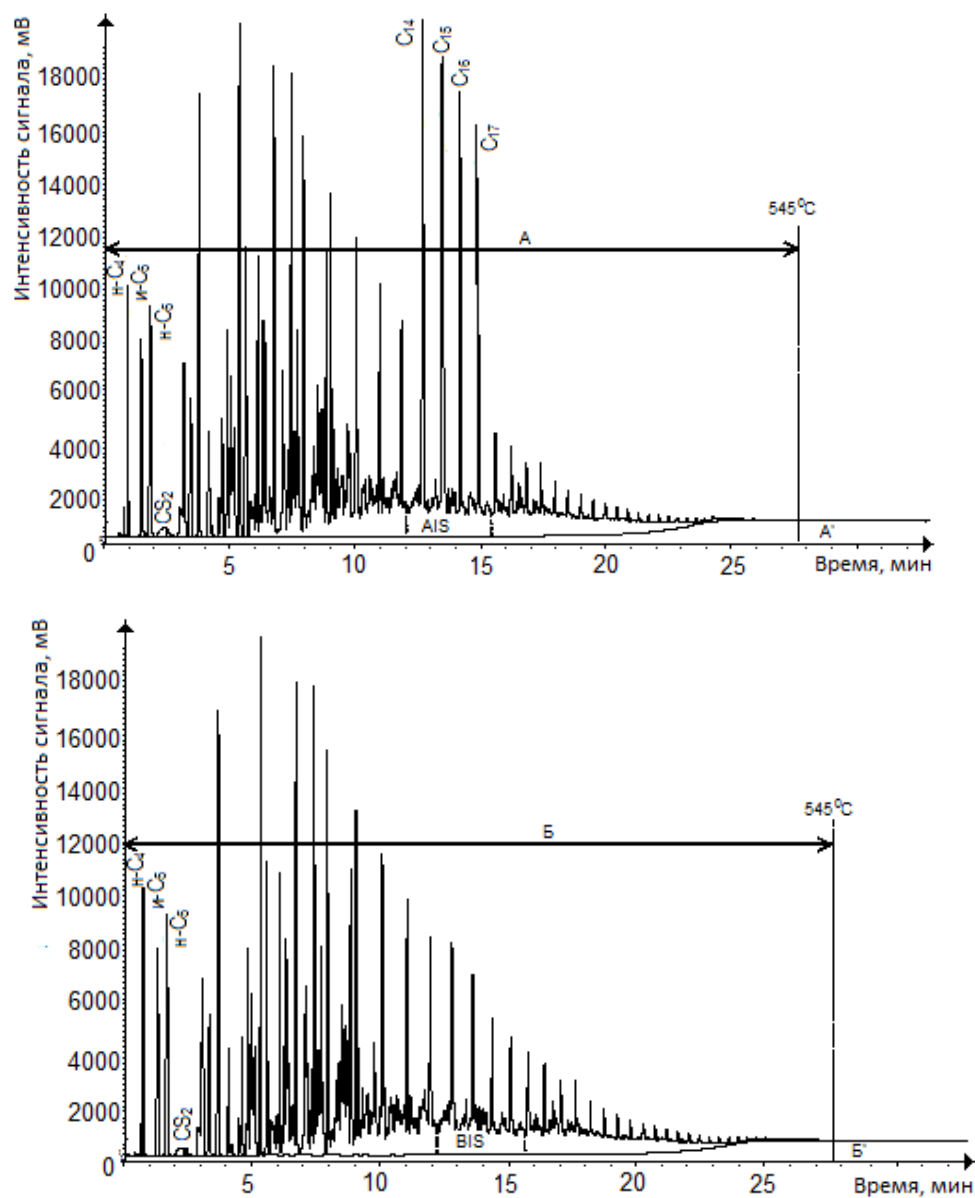


Рис. 8.3

Типовые хроматограммы стабильного газового конденсата:

А — проба СГК с внутренним стандартом; Б — проба исходного СГК.

Полученные значения массовых долей углеводородов C_1 – C_5 и фракций углеводородов X_i , %, корректируют с учетом массовой доли нелетучего остатка по формуле

$$X_Y = \frac{X_i \cdot (100 - RES)}{100}, \quad (8.4)$$

где X_i — массовая доля легких компонентов C_1 – C_5 , фракций углеводородов в пробе СГК, %, вычисленная по формуле (8.3), без учета содержания нелетучего остатка; RES — массовая доля нелетучего остатка, выкипающего при температурах выше 545°C , %, вычисленная по формуле (8.2).

Результаты представляют в виде:

- температур кипения, соответствующих фиксированным значениям доли отгона пробы, температуры начала и конца кипения пробы;
- массовой доли индивидуальных углеводородов, температурных фракций в СГК;
- массовой доли нелетучего остатка, выкипающего при температурах выше 545°C .

Длительность анализа согласно разработанной методике обычно не превышает 60 мин.

Разработанные подходы положены в основу СТО Газпром 5.49 [221] и ГОСТ Р 56720 [212].

8.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДИСТИЛЛЯТАХ И СТАБИЛЬНОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ

8.2.1. АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ

Серосодержащие соединения — наиболее распространенные и нежелательные компоненты жидкого углеводородного сырья. Согласно ГОСТ Р 51858 [217], нефть в зависимости содержания серы подразделяют на четыре класса: малосернистая (до 0,60 %масс. включ.), сернистая (от 0,61 до 1,80 %масс.), высокосернистая (от 1,81 до 3,50 %масс.), особо высокосернистая (св. 3,50 %масс.). По массовой доле сероводорода и легких меркаптанов нефть подразделяют на два вида (табл. 8.3).

Так как цена нефти существенно зависит от общего содержания в ней серы, методы определения этого показателя применяют очень широко. Одним из показателей качества основных продуктов переработки нефти — жидких топлив — также является массовая доля серы (в требованиях на автомобильный бензин, дизельное топливо и топочный мазут в техрегламенте [218] этот показатель стоит на первом месте).

Виды нефти (по ГОСТ Р 51858 [217])

Показатель	Вид нефти		Метод испытания
	1	2	
Массовая доля сероводорода, млн^{-1} (ppm), не более	20	100	По ГОСТ Р 50802 [130]
Массовая доля метил- и этилмеркаптанов в сумме, млн^{-1} (ppm), не более	40	100	

Российские и международные нормативные документы, посвященные определению содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах, рассмотрены в обзорах [159], [293], [294], а также в главе 1. В то же время часто необходимы данные по качественному и количественному составу индивидуальных ССС в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки [295]–[297].

Например, в связи с экологическими проблемами постоянно растут требования к качеству моторных топлив (в первую очередь это касается снижения содержания в них серы [298]). Одним из наиболее эффективных способов решения данной задачи является гидроочистка. Известно, что реакционная способность в процессах гидроочистки значительно различается у ССС разных классов [299]. Меркаптаны и органические сульфиды довольно легко подвергаются гидрогенолизу, образуя углеводороды и сероводород. Реакционная способность тиофена на много порядков ниже реакционной способности меркаптанов, органических сульфидов и дисульфидов. При гидроочистке газойлей и нефтяных остатков реакционная способность 4-метилдибензотиофена и 4,6-диметилдибензотиофена намного ниже, чем других ССС [300].

В связи с этим в конце XX в. обострился интерес к проблеме определения индивидуальных ССС в жидком углеводородном сырье (нефти и газовом конденсате) и продуктах его переработки. В 1994 г. введен в действие ASTM D 5623 [133], посвященный определению легко- и среднелетучих ССС в бензине и керосине. Для разделения ССС в нем рекомендуется использовать капиллярную колонку типа WCOT длиной 30 м и внутренним диаметром 0,32 мм с неполярной 100%-диметилполисилоксановой неподвижной фазой (толщина слоя 4 мкм). При этом в [133] оговаривается, что при анализе может быть использована любая колонка, обеспечивающая необходимое разделение определяемых компонентов. Для определения ССС рекомендуется применять сероселективный детектор, обеспечивающий линейный и эквимольный отклик на серу (например, ХЛД или АЭД). Всего в ASTM D 5623 [133] (рис. 8.4) идентифицировано около 20 индивидуальных ССС и их групп.

Между тем, согласно данным работы [301], в дистиллятах, выкипающих в диапазоне 150–450°C, может содержаться более 10 000 индивидуальных ССС (табл. 8.4). Даже при использовании самых современных подходов в газовой хроматографии (капиллярные колонки, сероселективные детекторы) такая задача не имеет тривиальных решений.

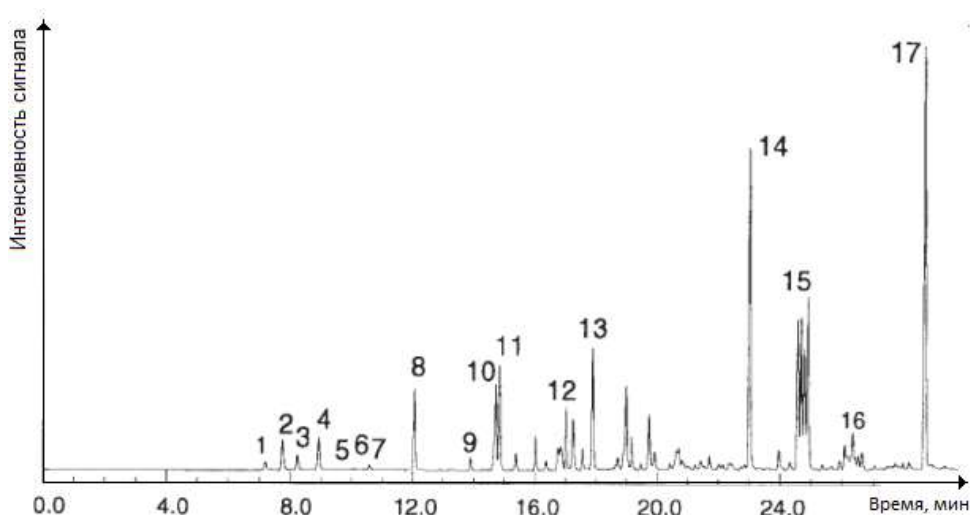


Рис. 8.4


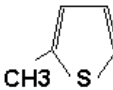
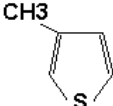

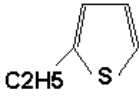
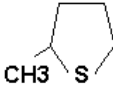
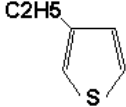
Типовая хроматограмма пробы бензина с суммарным содержанием серы ≈ 85 ppm [133]:

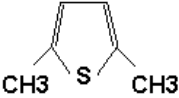
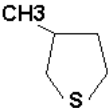
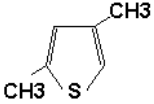
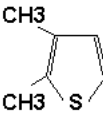
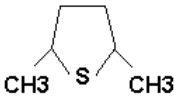
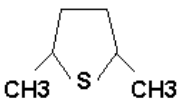
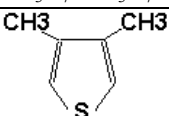
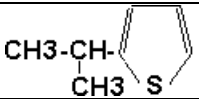
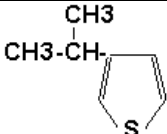
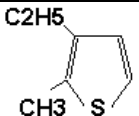
- 1 — этилмеркаптан; 2 — диметилсульфид; 3 — дисульфид углерода;
 4 — *i*-пропилмеркаптан; 5 — 2-метил-2-пропилмеркаптан;
 6 — *n*-пропилмеркаптан; 7 — метилэтилсульфид; 8 — тиофен/2-метил-1-пропилмеркаптан;
 9 — диметилдисульфид; 10 — 2-метилтиофен; 11 — 3-метилтиофен; 12 — C_2 -тиофены;
 13 — диэтилдисульфид; 14 — бензотиофен; 15 — C_1 -бензотиофены; 16 — C_2 -бензотиофены;
 17 — дифенилсульфид (внутренний стандарт).

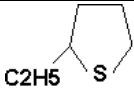
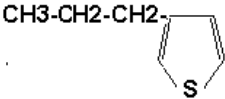

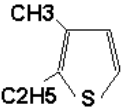
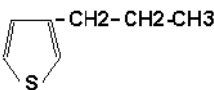
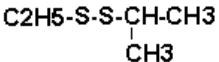
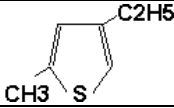
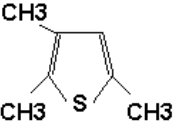
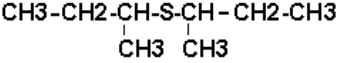
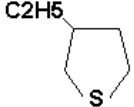
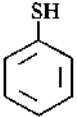
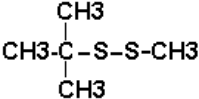
Таблица 8.4

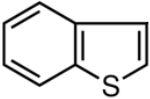
Температуры кипения ряда серосодержащих соединений

Соединение	Температура кипения, °C	Структурная формула
1	2	3
Сероводород	-60,3	$H-S-H$
Серооксид углерода	-50,2	$O=C=S$
Метилмеркаптан	6,2	CH_3-SH
Этилмеркаптан	35,0	C_2H_5-SH
Диметилсульфид	37,3	CH_3-S-CH_3
Сероуглерод	46,5	$S=C=S$
<i>i</i> -пропилмеркаптан	52,6	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ SH \end{array}$
<i>tert</i> -BuSH (2-метил-2-пропилмеркаптан)	64,0–65,0	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ SH \end{array}$
<i>n</i> -пропилмеркаптан	67,0	$CH_3-CH_2-CH_2-SH$

1	2	3
Метилэтилсульфид	67,0	$\text{CH}_3\text{-S-C}_2\text{H}_5$
Тиофен	84,16	
<i>sec</i> -BuSH (1-метил-1-пропилмеркаптан)	85,0	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(SH)-CH}_3$
<i>i</i> -BuSH (2-метил-1-пропилмеркаптан)	88,7	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-SH}$
Диэтилсульфид	92,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-C}_2\text{H}_5$
<i>n</i> -BuSH	98,5	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-SH}$
Трет-бутилметилсульфид (t-Bu-Me-S)	101–102	$\text{CH}_3\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-S-CH}_3$
Диметилдисульфид	109,7–113,6	$\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$
2-метилтиофен	113	
3-метилтиофен	115,4	
2-метил-1-бутилмеркаптан	116–117	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-SH}$
Диизопропилсульфид DiPr-S	120/763 мм рт. ст.	$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-S-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$
Тетрагидротиофен	120	
<i>n</i> -Пентилмеркаптан	126	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-SH}$
Метилэтилдисульфид	136,7	$\text{CH}_3\text{-S-S-C}_2\text{H}_5$
2-этилтиофен ($\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$)	132–134	
2-метилтетрагидротиофен ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}$)	133,2	
3-этилтиофен ($\text{C}_6\text{H}_8\text{S}$)	136	

1	2	3
2,5-диметилтиофен (C_6H_8S)	136,7	
3-метилтетрагидротиофен ($C_5H_{10}S$)	138,7	
2,4-диметилтиофен (C_6H_8S)	140,7	
2,3-диметилтиофен (C_6H_8S)	141,6	
<i>транс</i> -2,5-диметилтетрагидротиофен ($C_5H_{10}S$)	142	
<i>цис</i> -2,5-диметилтетрагидротиофен ($C_5H_{10}S$)	142,3	
Дипропилсульфид DPr-S ($C_6H_{14}S$)	142–143	$C_3H_7-S-C_3H_7$
3,4-диметилтиофен (C_6H_8S)	145	
Метил-изопропилдисульфид М-іPr-DS ($C_4H_{10}S_2$)	145,6	$CH_3-S-S-CH(CH_3)-CH_3$
2-изопропилтиофен ($C_7H_{10}S$)	153	
<i>n</i> -Гексилмеркаптан (<i>n</i> - $C_6H_{13}SH$)	150–154	$CH_3-(CH_2)_5-SH$
Диэтилдисульфид ($C_4H_{10}S_2$)	154,0–158,8	$C_2H_5-S-S-C_2H_5$
Метил- <i>n</i> -пропилдисульфид М- <i>n</i> Pr-DS ($C_4H_{10}S_2$)	69–71/43 мм рт. ст.	$CH_3-S-S-(CH_2)_2-CH_3$
3-изопропилтиофен ($C_7H_{10}S$)	157	
2-метил-3-этилтиофен ($C_7H_{10}S$)	157	

1	2	3
2-этилтетрагидротиофен ($C_6H_{12}S$)	157	
3-пропилтиофен ($C_7H_{10}S$)	158,8	
2-метил-5-этилтиофен ($C_7H_{10}S$)	160,1	
3-метил-2-этилтиофен ($C_7H_{10}S$)	161	
4-пропилтиофен ($C_7H_{10}S$)	161	
Этил-изопропилдисульфид E-iPr-DS ($C_5H_{12}S_2$)	167,4	
2-метил-4-этилтиофен ($C_7H_{10}S$)	163	
2,3,5-триметилтиофен (C_6H_8S)	164,5	
Ди-втор-бутилсульфид DsecB-S ($C_8H_{18}S$)	165	
3-этилтетрагидротиофен ($C_6H_{12}S$)	165	
Тиофенол (C_6H_5SH)	168,7	
Метил-трет-бутилдисульфид M-tB-DS ($C_5H_{12}S_2$)	Нет данных	
Диметилтрисульфид DMTS ($C_2H_6S_3$)	Нет данных	$CH_3-S-S-S-CH_3$
Этил-н-пропилдисульфид E-nPr-DS ($C_5H_{12}S_2$)	180,1	$C_2H_5-S-S-(CH_2)_2-CH_3$

1	2	3
Ди-изопропилдисульфид DiPr-DS ($C_6H_{14}S_2$)	175–188,2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-S-S-CH-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Изопропил- <i>трет</i> - бутилдисульфид iPr-tB-DS ($C_7H_{16}S_2$)	Нет данных	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-S-S-CH-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Изопропил- <i>н</i> -пропилдисульфид iPr-nPr-DS ($C_6H_{14}S_2$)	Нет данных	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-S-CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Бензилмеркаптан (C_7H_8S)	194–195	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Дибутилсульфид DBu-S ($C_8H_{18}S$)	188–189	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$
Этил- <i>н</i> -бутилдисульфид E-nB-DS ($C_6H_{14}S_2$)	200,4	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$
Ди- <i>н</i> -пропилдисульфид DnPr-DS ($C_6H_{14}S_2$)	193,5– 200,4	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-S-S-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$
Ди- <i>трет</i> -бутилдисульфид DtB-DS ($C_8H_{18}S_2$)	200–201	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-C-S-S-C-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Диэтилтрисульфид DEt-TS ($C_4H_{10}S_3$)	Нет данных	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-S-S-S-C}_2\text{H}_5$
Ди- <i>трет</i> -бутилтрисульфид DtB-TS ($C_8H_{18}S_3$)	Нет данных	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{-C-S-S-S-C-CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Ди-изопентилсульфид DiPt-S ($C_{10}H_{22}S$)	Нет данных	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
Бензотиофен (C_8H_6S)	220–222	
Дигексилсульфид DHex-S ($C_{12}H_{26}S$)	230	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-S-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$

8.2.2. КРАТКИЙ ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

К настоящему времени число работ по определению индивидуальных серосодержащих соединений в жидком УВС и продукции методом газовой хроматографии превышает 60 [302]. Основными проблемами при решении данной задачи являются:

- разделение ССС;
- идентификация ССС;
- количественное определение ССС.

За редким исключением для ранних работ, для разделения ССС при их определении в жидких углеводородных пробах используют кварцевые капиллярные колонки. При изучении влияния полярности неподвижной фазы на разделение ССС (например, [303]) однозначных лидеров выявлено не было. В работе [304] сравнивали три НФ: неполярную 5%-фенил-95%-метилполисилоксановую (колонка DB-5, длина колонки 30 м × внутренний диаметр 0,25 мм × толщина слоя НФ 0,25 мкм); неполярную, но поляризуемую 30%-фенил-70%-метилполисилоксановую (колонка SB-Biphenyl-30, 25 м × 0,32 мм × 0,25 мкм) и сильнополярную цианопропилполисилоксановую (колонка CP2331, 60 м × 0,32 мм × 0,2 мкм). Установлено, что порядок элюирования ССС с колонок DB-5 и SB-Biphenyl-30 примерно одинаков. Для обеих колонок наблюдается наложение ряда пиков (3- и 4-метилбензотиофены; 5- и 6-метилбензотиофены). Однако колонка SB-Biphenyl-30 обеспечивает лучшее (хотя и неполное) разделение метилдибензотиофенов. На колонке CP2331 лучше разделены пики полиароматических углеводородов и ССС по сравнению с неполярными фазами. При ее использовании впервые удалось разделить пики ряда производных дибензотиофена и нафтобензотиофена. Однако максимально допустимая температура для цианопропилполисилоксановой НФ составляет всего 250°C, поэтому она непригодна для разделения фенантробензотиофенов и более высококипящих ССС.

Наиболее распространенными подходами к идентификации на хроматограммах большого числа близких по свойствам ССС являются использование хромато-масс-спектрометрии и сравнение характеристик удерживания определяемых соединений и чистых ССС. Третьим по значимости подходом является использование литературных данных по порядку выхода ССС из колонки, полученных на такой же НФ при аналогичных условиях [303]. Для капиллярных колонок с неполярными или малополярными НФ на основе полисилоксана накоплен большой материал такого рода. К тому же для этих фаз порядок выхода ССС на хроматограмме определяется главным образом их летучестью и хорошо воспроизводится. Поэтому в настоящее время для определения индивидуальных ССС наиболее широко применяют капиллярные колонки с неполярными или малополярными НФ (100%-диметилполисилоксан или 5%-фенил-95%-метилполисилоксан).

Что касается количественного определения ССС, наиболее перспективным является использование современных сероселективных детекторов (хемилюминесцентного и атомно-эмиссионного). ХЛД и АЭД характеризуются высокой чувствительностью (на 1–2 порядка превышающей чувствительность широко распространенного ПФД [129]) и широким (до 5–6 порядков величины) диапазоном линейности градуировочного графика. Важно также, что ХЛД и АЭД являются эквимоллярными детекторами — их чувствительность по сере не зависит от структуры определяемого ССС. Это дает широкие возможности по

выбору оптимального применительно к решаемой задаче способа расчета концентраций ССС — методом абсолютной градуировки по одному-трем соединениям [305]–[307] либо методом внутреннего стандарта [133], [306], [308], [309]. Наконец, высокие характеристики ХЛД и АЭД позволяют рассчитывать содержание индивидуальных ССС методом нормализации [310]–[312]. При этом за 100% принимают данные рентгенофлуоресцентной спектроскопии или кулонометрии. Важно, что чувствительность масс-спектрометрического детектора, который весьма успешно применяется для идентификации ССС, в значительной степени зависит от их структуры. Поэтому зачастую МСД используют только для идентификации ССС, а количественные определения проводят с помощью ХЛД или АЭД [308].

К настоящему времени в области прямого определения индивидуальных ССС в жидких углеводородных пробах достигнуты существенные успехи. Так, в нефтяных фракциях с температурой кипения до 360°C идентифицировали в общей сложности 3620 ССС различных классов [313]. Использование двумерной ГХ позволяет проводить четкое разделение между различными классами ССС [309], [314]. Наиболее сложными из идентифицированных ССС являются C_3 -бензонафтофены [315].

При выполнении исследований мы сосредоточились на выполнении двух задач:

- 1) разработать методику выполнения определений индивидуальных ССС в дистиллятах и СГК, аналогичную ASTM D 5623 [133];
- 2) разработать методику определения максимально возможного числа индивидуальных ССС и их групп в стабильном газовом конденсате.

8.2.3. МЕТОДИКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нами были разработаны две методики определения серосодержащих соединений в дистиллятах и СГК, характеристики которых определяются главным образом типом применяемого сероселективного детектора (ПФД или ХЛД), а также свойствами капиллярной газохроматографической колонки (GS-GasPro или Optima-5, DB-1).

8.2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДИСТИЛЛЯТАХ И СГК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПФД

Основным достоинством ПФД является относительно небольшая стоимость и, вследствие этого, широкое распространение. Среди недостатков ПФД — относительно узкий линейный диапазон градуировочного графика (обычно 10^3), умеренная селективность (при наложении пиков ССС и углеводородов возможно частичное подавление аналитического сигнала), а также некоторая зависимость чувствительности определения по сере от природы ССС

[129]. В работе [316] ПФД использовали для определения индивидуальных ССС в прямогонном бензине. Установлено, что в пробе содержится 14 дисульфидов, которые определяли по одному ГГ для ди-*трет*-бутилдисульфида. Хорошее совпадение результатов определения суммарного содержания дисульфидов методами РФС ($265,3 \text{ млн}^{-1}$) и ГХ ($277,2 \text{ млн}^{-1}$) доказывает независимость отклика ПФД от структуры определяемого ССС при условии, что все они являются гомологами. Аналогичные данные получены в работе [317], в которой анализировали экстракт сланцевого масла в дихлорметане методом двумерной ГХ. Установлено, что при использовании ПФД градуировочные графики для ССС одного класса очень близки. Поэтому их групповое содержание можно определять без идентификации индивидуальных ССС.

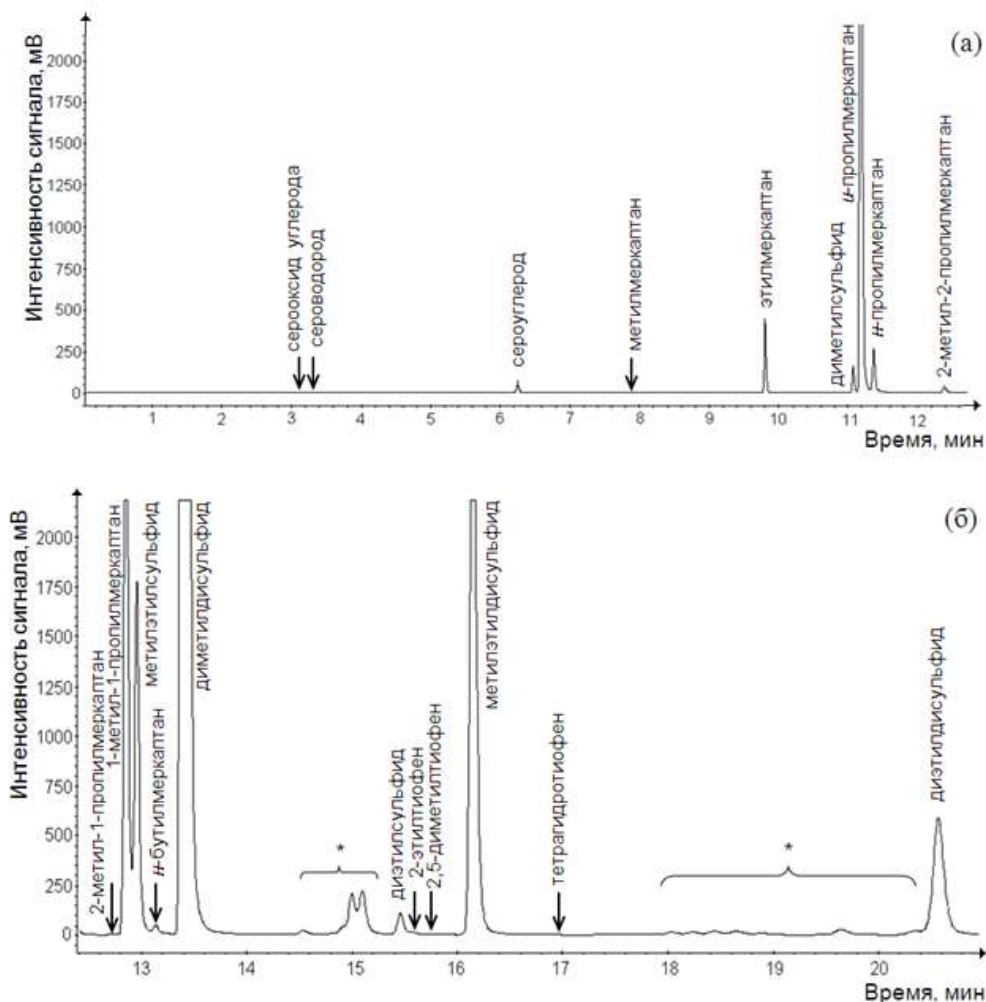


Рис. 8.5

Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в СГК
(разбита на две части — А и Б; неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

Методика определения серосодержащих соединений в дистиллятах и СГК с использованием ПФД основана на подходах, изложенных в главах 4 и 5. Капиллярная газохроматографическая колонка GS-GasPro доказала свою эффективность при определении легко- и среднелетучих ССС в газовых и жидких пробах. Согласно нашим данным (рис. 3.9), наклоны градуировочных графиков, полученных с помощью комбинации ПФД — GS-GasPro для восьми легких ССС, весьма близки. Правда, наблюдается некоторый сдвиг графиков относительно друг друга по оси ординат. Намного ближе друг к другу по всем показателям градуировочные графики для пяти жидких углеводородов различных классов (рис. 3.10).

Расчет концентраций ССС при использовании ПФД проводили методом абсолютной градуировки с применением соответствующих газовых или жидких стандартных образцов (см. гл. 4). Для вычисления концентрации серосодержащего соединения, которое отсутствует в стандартном образце, использовали градуировочный график для ССС, наиболее близкого к нему по составу (соотношение углерод/сера) или по положению на хроматограмме. Основным способом подачи анализируемых проб на анализ (от 0,1 до 1,0 мм³) является их ввод в испаритель хроматографа с помощью микрошприца.

Большая часть экспериментальных условий была подобрана во время разработки методики определения ССС в НГК (см. табл. 5.5). Основное отличие от приведенных в ней условий определения при анализе дистиллятов и СГК — повышенная температура испарителя (с 180 до 250–275°C). Типовая хроматограмма серосодержащих соединений в СГК приведена на рисунке 8.5.

Массовую долю индивидуального серосодержащего соединения в дистиллятах и СГК $X_{i\text{ССС}}$, %, вычисляют по формуле (7.1). Плотность СГК при 20°C ρ , г/см³, определяют по ГОСТ 3900 [247] или в соответствии с ASTM D 4052 [318], ASTM D 5002 [319].

8.2.3.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ДИСТИЛЛЯТАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЛД

Для определения индивидуальных серосодержащих соединений в дистиллятах разработана методика, реализуемая с помощью газового хроматографа, оборудованного испарителем, хроматографической капиллярной колонкой с НФ на основе метилполисилоксана (например, Optima-5) длиной 25–30 м и хемилюминесцентным детектором. В рамках разработки методики определения ССС оптимизированы следующие параметры: режим программирования температуры термостата колонок; температура испарителя; объем вводимой пробы. Оптимальные условия приведены в таблице 8.5.

Расчет концентраций ССС проводится методом внутреннего стандарта, в качестве которого можно использовать дифенилсульфид, 3-хлортиофен или 2-бромтиофен. Важно, чтобы данный компонент отсутствовал в пробе и его пик был отделен от пиков других ССС.

Таблица 8.5

**Условия газохроматографического определения ССС (20–25 соединений и их групп)
с помощью ХЛД**

Параметр	Значение
Капиллярная колонка	Optima-5, DB-1
Длина колонки, м	25–30
Внутренний диаметр колонки, мм	0,32
Толщина слоя неподвижной фазы, мкм	4–5
Детектор	ХЛД
Начальная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	10 (3)–35 (3)
Скорость нагрева термостата колонок, °С/мин	10
Конечная температура термостата колонок, °С (время выдерживания, мин)	250 (10)
Температура испарителя, °С	275
Температура горелки детектора, °С	800
Давление на контроллере двойной плазмы, мм рт. ст.	300–400
Давление газа-носителя (гелия), кПа	70–86
Расход водорода, см ³ /мин	45
Расход воздуха, см ³ /мин	60
Деление потока	1 : 10
Объем вводимой пробы, мм ³	0,1–2,0

Изначально готовят раствор внутреннего стандарта с содержанием ~ 1,0 г ССС (в пересчете на серу) на 1000 г растворителя. Затем добавляют 100–500 мм³ данного раствора в анализируемую пробу дистиллята. Полученный раствор (0,2–1,0 мм³) вводят в испаритель хроматографа и хроматографируют при условиях, приведенных в таблице 8.5.

Полученная с помощью разработанной методики анализа хроматограмма пробы дистиллята представлена на рисунке 8.6. Неподвижная фаза колонки Optima-5 (5%-фенил-95%-метилполисилоксан) является неполярной, поэтому порядок выхода пиков на ней находится в прямой зависимости от температур кипения анализов.

В соответствии с разработанной методикой анализа массовую долю индивидуального серосодержащего соединения (в пересчете на серу) в пробе X_{is} , %, рассчитывают по формуле

$$X_{is} = \frac{S_i \cdot m_{ст} \cdot 100}{10^6 \cdot m_{пр} \cdot S_{ст}}, \quad (8.5)$$

где S_i — значение площади сигнала i -го ССС, выраженное в единицах счета; $m_{ст}$ — масса введенного в пробу внутреннего стандарта в пересчете на серу, мкг, вычисленная по формуле (8.6); $m_{пр}$ — масса навески анализируемой пробы, г; $S_{ст}$ — значение площади пика внутреннего стандарта, выраженное в единицах счета; 10^6 — коэффициент пересчета граммов в микрограммы.

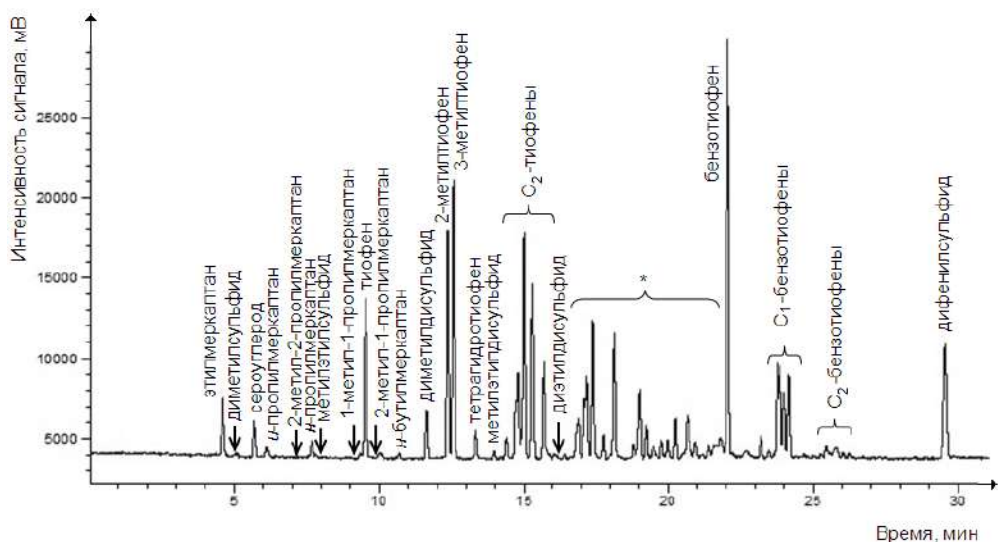


Рис. 8.6

Типовая хроматограмма дистиллята с использованием капиллярной колонки Optima-5 (неидентифицированные компоненты обозначены звездочкой)

Массу введенного в пробу внутреннего стандарта $m_{\text{ст}}$, мкг, вычисляют по формуле

$$m_{\text{ст}} = Y_{\text{ст}} V_{\text{ст}}, \quad (8.6)$$

где $Y_{\text{ст}}$ — массовая концентрация внутреннего стандарта в пересчете на серу, мкг/см³, вычисленная по формуле (8.7); $V_{\text{ст}}$ — объем раствора внутреннего стандарта в смеси толуола с изооктаном, см³.

Массовую концентрацию внутреннего стандарта в пересчете на серу $Y_{\text{ст}}$, мкг/см³, в исходном растворе вычисляют по формуле

$$Y_{\text{ст}} = \frac{m_{\text{ст}} \cdot 10^6 \cdot 32,06}{V M_i}, \quad (8.7)$$

где $m_{\text{ст}}$ — масса внутреннего стандарта, г; 32,06 — атомная масса серы, г; V — объем смеси толуола с изооктаном, см³; M_i — молярная масса внутреннего стандарта, г; 10^6 — коэффициент пересчета граммов в микрограммы.

Массовую долю индивидуальных CCC в дистиллятах X_{iCCC} , %, вычисляют по формуле

$$X_{\text{iCCC}} = \frac{X_{\text{is}} M_i}{z \cdot 32,06}, \quad (8.8)$$

где X_{is} — массовая доля индивидуальных CCC (в пересчете на серу), вычисленная по формуле (8.5); M_i — молярная масса CCC, г; 32,06 — атомная масса серы, г; z — число атомов серы в молекуле i -го CCC.

Предел определения легко- и среднелетучих ССС в жидком углеводородном сырье и моторных топливах при использовании разработанной методики анализа составляет $1 \cdot 10^{-4}$ %масс. Повторяемость измерений в диапазоне массовой доли серосодержащих соединений 0,0010–0,10% составляет 5–6 %отн.

Разработанные методики определения индивидуальных ССС в дистиллятах и СГК положены в основу СТО Газпром 5.41 [207] и ГОСТ Р 56718 [208].

В дальнейшем методика анализа с использованием ХЛД была доработана с целью существенного увеличения числа определяемых ССС (табл. 8.6). В первую очередь при анализе СГК была повышена конечная температура термостата колонок с 250 до 300°C. Для лучшего разделения пиков ССС было изменено значение деления потока, а также уменьшен объем вводимой пробы.

Таблица 8.6

Условия газохроматографического определения ССС (60–65 соединений и их групп) с помощью ХЛД (отличающиеся от приведенных в таблице 8.5)

Параметр	Значение	
	Бензин	Стабильный конденсат
Капиллярная колонка	Optima-5	
Конечная (промежуточная) температура термостата колонок (изотерма 2), °C (время выдерживания, мин)	250 (10)	250 (9)
Скорость нагрева термостата колонок до изотермы 3, °C/мин	—	20
Конечная температура термостата колонок (изотерма 3), °C (время выдерживания, мин)	—	300 (14)
Деление потока	1 : 20	
Объем вводимой пробы, мм ³	0,06–1,0	

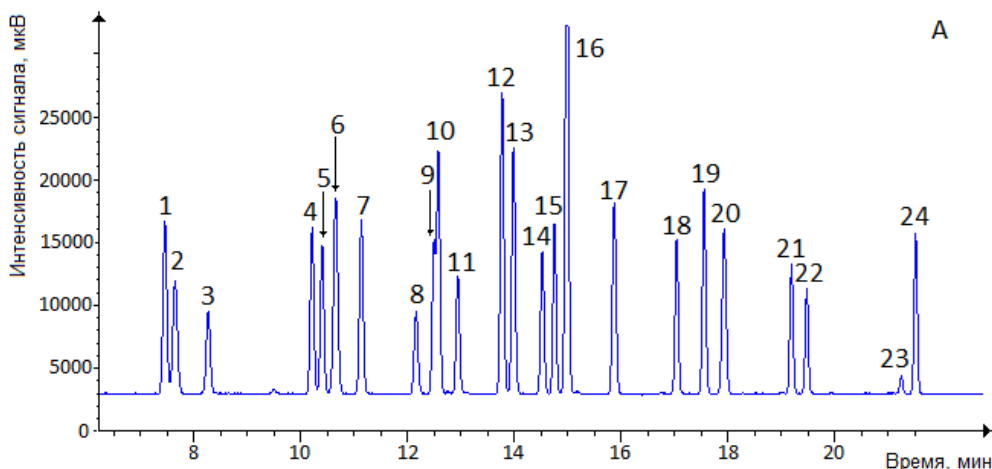


Рис. 8.7 (начало)
Хроматограмма смеси стандартных ССС (поделена на 2 участка)

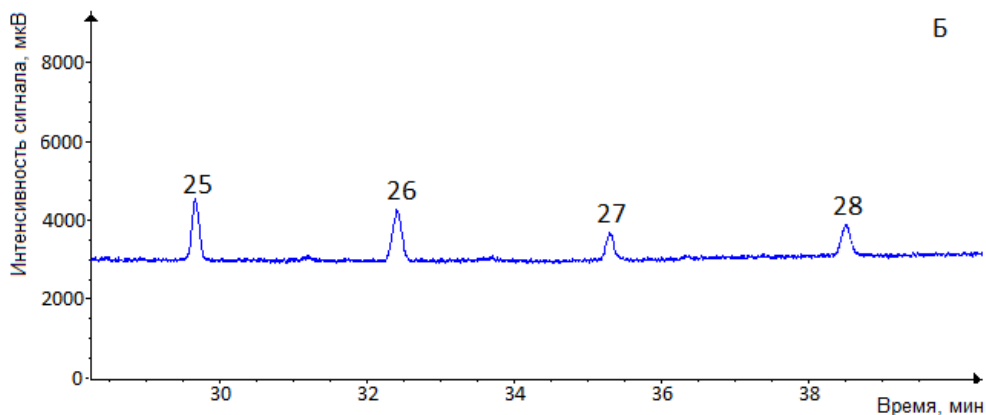


Рис. 8.7 (окончание)

Хроматограмма смеси стандартных ССС (поделена на 2 участка):

- 1 — тиофен; 2 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 3 — диэтилсульфид;
 4 — 2-метилтиофен; 5 — 3-метилтиофен; 6 — диизопропилсульфид;
 7 — тетрагидротиофен; 8 — 2-метилтетрагидротиофен; 9 — 2-этилтиофен;
 10 — 2,5-диметилтиофен; 11 — ди-*n*-пропилсульфид; 12 — диэтилдисульфид;
 13 — метил-*n*-пропилдисульфид; 14 — 2-пропилтиофен; 15 — тиофенол;
 16 — диметилтрисульфид; 17 — диизопропилдисульфид; 18 — 2-метилтиофенол;
 19 — ди-*n*-пропилдисульфид; 20 — ди-*трет*-бутилдисульфид;
 21 — 2,6-диметилтиофенол; 22 — бензотиофен; 23 — 2-метилбензотиофен;
 24 — 3-метилбензотиофен; 25 — дибензотиофен; 26 — 4-метилдибензотиофен;
 27 — 4,6-диметилдибензотиофен; 28 — 4,6-диэтилдибензотиофен.

Идентификацию ССС в анализируемых пробах проводили по значениям времен удерживания для индивидуальных стандартных ССС (рис. 8.7) и литературным данным [308]. Концентрации ССС в анализируемых пробах определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали дифенилсульфид [133] (0,01–0,05 %масс.).

8.2.4. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОБАХ УГЛЕВОДОРОДНОЙ ПРОДУКЦИИ

В 2012 г. введен в действие ГОСТ Р 54389 «Конденсат газовый стабильный. Технические условия» [138], который распространяется на конденсат газовый стабильный, подготовленный на установках первичной переработки к транспортированию и/или к применению в качестве сырья для дальнейшей переработки на территории Российской Федерации и на экспорт. Согласно [138], СГК подразделяют на две группы в соответствии со значением массовой доли сероводорода и легких меркаптанов (табл. 8.7) аналогично ГОСТ Р 51858 [217] для нефти.

Таблица 8.7

Требования к КГС [138]

Показатель	Значение для группы		Метод испытания
	1	2	
Массовая доля серы, %	Не нормируют. Определение по требованию потребителя		По ГОСТ Р 51947 [139], ГОСТ 19121 [140] и 8.5
Массовая доля сероводорода, млн ⁻¹ (ppm), не более	20	100	По ГОСТ Р 50802 [130]
Массовая доля метил- и этилмер- каптанов в сумме, млн ⁻¹ (ppm), не более	40	100	По ГОСТ Р 50802 [130]

Стабильный конденсат Астраханского ГПЗ перерабатывают на месте аналогично нефти (включая гидроочистку получаемых фракций), а также отгружают в железнодорожные цистерны [320]. Исходя из требований ГОСТ Р 54389 [138], приходится констатировать, что СГК Астраханского ГПЗ соответствует им не в полной мере (табл. 8.8; данные 2009 г.). Аналогичная ситуация с товарным СГК Оренбургского ГПЗ, который поставляется на переработку (Салават-нефтеоргсинтез, Ново-Уфимский нефтеперерабатывающий завод) по трубопроводам протяженностью 222 и 193,5 км [320].

Таблица 8.8

Содержание ССС (%масс.) в пробах СГК (2009)

Компонент	У-120 Астраханского ГПЗ	УКПГ-15 Оренбургского НГКМ
1	2	3
Серооксид углерода	0,0004	0,0010
Сероводород	0,0055	0,0868
Сероуглерод	0,0011	0,0004
Метилмеркаптан	0,1660	0,1300
Этилмеркаптан	0,1720	0,6440
Диметилсульфид	0,0088	0,2120
Изопропилмеркаптан	0,1070	1,0120
<i>n</i> -Пропилмеркаптан	0,0410	0,3000
2-Метил-2-пропилмеркаптан	0,0180	0,1470
2-Метил-1-пропилмеркаптан	0,0103	0,0375
1-Метил-1-пропилмеркаптан	0,1220	0,8220
1-Бутилмеркаптан	0,0270	0,1880
Диметилдисульфид	0,0546	0,0093
Диэтилсульфид	0,0166	0,1170

1	2	3
2-Этилтиофен	0,0611	0,2730
2,5-Диметилтиофен	0,0149	0,2180
Тетрагидротиофен	0,0262	0,0125
Метилэтилдисульфид	0,0012	0,0089
Диэтилдисульфид	0,0407	0,0240
Сумма идентифицированных ССС	0,8950	4,2440
Сумма неидентифицированных ССС	0,1320	0,4350

Что касается показателя «содержание общей серы», в СГК его не нормируют, а определяют только по требованию потребителя. Информация по содержанию ССС в стабильном газовом конденсате необходима для решения вопросов, связанных с его дальнейшей переработкой. Кроме этого, она имеет коммерческое значение. По аналогии с действующими ТУ на нефть [217] показатель «содержание общей серы» в ГОСТ Р 54389 [138] целесообразно отнести к обязательным для определения. После набора фактической информации по содержанию в СГК серосодержащих соединений возможно введение классификации СГК в зависимости от содержания в нем массовой доли серы.

Хроматограмма ССС в бензине одного из российских предприятий приведена на рисунках 8.8 и 8.9. Наложение хроматографических пиков 3-, 4-, 5- и 6-метилбензотиофенов в рассматриваемых условиях является типичным [303].

Содержание индивидуальных ССС и их групп (в пересчете на серу) в бензине и стабильном газовом конденсате приведено в таблицах 8.9 и 8.10. Как следует из приведенных в таблице 8.10 данных, большая часть (более 0,16 %масс. по сере) содержащихся в данном образце бензина ССС относится к органическим дисульфидам. Суммарное содержание ССС в образце бензина (в пересчете на серу) составляет 0,366 %масс., в образце стабильного конденсата — 0,515 %масс.

Начальная часть хроматограммы ССС в стабильном конденсате Астраханского газоконденсатного месторождения (не приведена) во многом похожа на хроматограмму ССС в бензине. Однако в стабильном конденсате содержатся более высококипящие и менее реакционноспособные производные дибензотиофена (табл. 8.10, рис. 8.10). Температуры кипения С₄-дибензотиофенов превышают 360°C [310]. Согласно техническому регламенту [218], 95 %об. дизельного топлива должно отгоняться до этой температуры. Следовательно, разработанная нами методика анализа позволяет получать информацию по содержанию всех индивидуальных ССС либо (для наиболее высококипящих соединений) их групп в дизельном топливе (рис. 8.11).

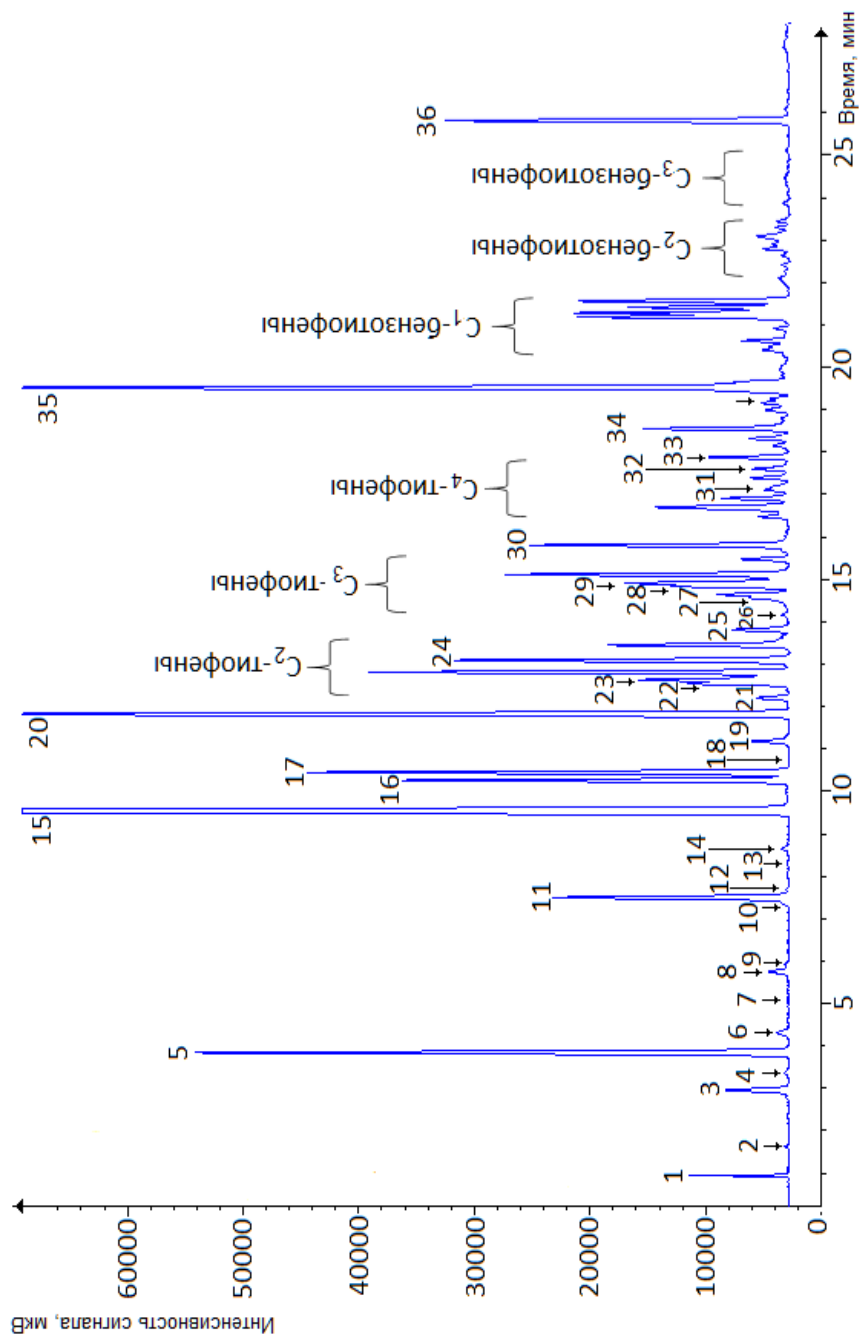


Рис. 8.8

Хромограмма ССС в бензине:

1 — серооксид углерода; 2 — метилмеркаптан; 3 — этилмеркаптан; 4 — диметилсульфид; 5 — сероуглерод; 6 — *n*-пропилмеркаптан; 7 — 2-метил-2-пропилмеркаптан; 8 — *n*-пропилмеркаптан; 9 — метилэтилсульфид; 10 — 1-метил-1-пропилмеркаптан; 11 — тиофен;

12 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 13 — диэтилсульфид; 14 — *n*-бутилмеркаптан; 15 — диметилдисульфид; 16 — 2-метилтиофен;
 17 — 3-метилтиофен; 18 — диэтилопропилсульфид; 19 — тетрагидротиофен; 20 — метилэтилдисульфид; 21 — 2-метилтетрагидротиофен;
 22 — 2-этилтиофен; 23 — 2,5-диметилтиофен; 24 — ди-*n*-пропилсульфид; 25 — диэтилдисульфид; 26 — метил-*n*-пропилдисульфид;
 27 — 2-пропилтиофен; 28 — тиофен; 29 — диметилтрисульфид; 30 — диэтилопропилдисульфид; 31 — 2-метилтиофенол;
 32 — ди-*n*-пропилдисульфид; 33 — ди-*трет*-бутилдисульфид; 34 — 2,6-диметилтиофенол; 35 — бензотиофен;
 36 — дифенилсульфид (внутренний стандарт)

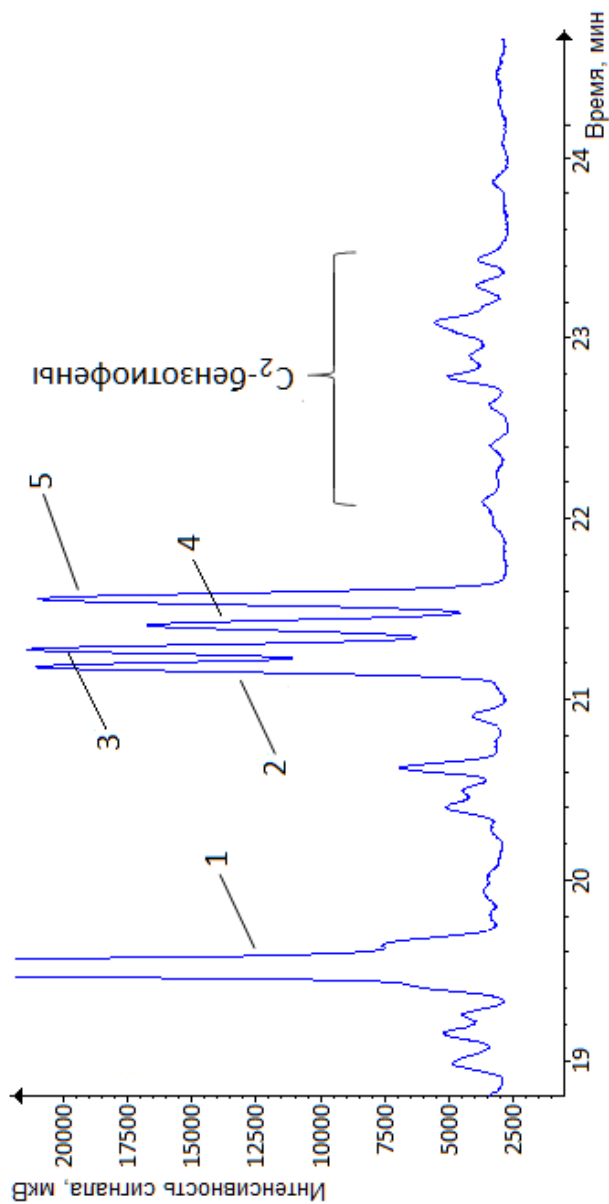


Рис. 8.9

Участок хроматограммы ССС в бензине с пиками метилбензотиофенов:

1 — бензотиофен; 2 — 7-метилбензотиофен; 3 — 2-метилбензотиофен; 4 — 5-/6-метилбензотиофены; 5 — 3-/4-метилбензотиофены.

Таблица 8.9

**Содержание индивидуальных ССС (в пересчете на серу)
в бензине и стабильном газовом конденсате**

№	Соединение/ класс соединений	Время удерживания, мин	Содержание, ppm	
			Бензин	Стабильный конденсат
1	2	3	4	5
1	Сероводород	0,795	< 1	1
2	Серооксид углерода	0,923	14	4
3	Метилмеркаптан	1,601	0,7	99
4	Этилмеркаптан	2,932	22	150
5	Диметилсульфид	3,339	3	6
6	Сероуглерод	3,819	181	6
7	<i>и</i> -Пропилмеркаптан	4,285	5	73
8	2-Метил-2-пропилмеркаптан (<i>трет</i> -бутилмеркаптан)	5,278	< 1	10
9	<i>н</i> -Пропилмеркаптан	5,741	7	30
10	Метилэтилсульфид	5,896	1	3
11	1-Метил-1-пропилмеркаптан (<i>втор</i> -бутилмеркаптан)	7,356	2	67
12	Тиофен	7,483	76	< 1
13	2-Метил-1-пропилмеркаптан (<i>и</i> -бутилмеркаптан)	7,677	1	6
14	Диэтилсульфид	8,271	< 1	1
15	<i>н</i> -Бутилмеркаптан	8,649	3	25
16	Диметилдисульфид	9,528	1235	114
17	2-Метилтиофен	10,148	108	15
18	3-Метилтиофен	10,392	133	3
19	Диизопропилсульфид	10,599	< 1	4
20	Тетрагидротиофен	11,281	10	13
21	Метилэтилдисульфид	11,803	289	41
22	2-Метилтетрагидротиофен	12,171	12	7
23	2-Этилтиофен	12,524	25	4
24	2,5-Диметилтиофен	12,684	50	1
25	Ди- <i>н</i> -пропилсульфид	12,967	98	10
26	Неидентифицированные C ₂ -тиофены	12,804–13,639	176	63
27	Диэтилдисульфид	13,795	16	15
28	Метил- <i>н</i> -пропилдисульфид	14,052	1	7
29	2-Пропилтиофен	14,595	9	45
30	Тиофенол	14,765	27	11

1	2	3	4	5
31	Диметилтрисульфид	15,008	81	14
32	Неидентифицированные C ₃ -тиофены	14,438–15,742	92	134
33	Диизопропилдисульфид	15,908	72	23
34	2-Метилтиофенол	17,147	9	40
35	Ди- <i>n</i> -пропилдисульфид	17,671	13	7
36	C ₄ -тиофены	16,400–17,538	101	103
37	Ди- <i>трет</i> -бутилдисульфид	18,024	7	5
38	2,6-Диметилтиофенол	19,265	6	8
39	Бензотиофен	19,501	270	10
40	7-Метилбензотиофен	21,169	54	8
41	2-Метилбензотиофен	21,259	56	20
42	5-/6-Метилбензотиофены	21,404	45	10
43	3-/4-Метилбензотиофены	21,546	60	33
44	C ₂ -Бензотиофены	21,831–23,437	60	407
45	C ₃ -Бензотиофены	23,709–25,423	11	518
46	Дибензотиофен	29,769	1,2	49
47	4-Метилдибензотиофен	32,424	2,5	102
48	2-/3-Метилдибензотиофены	33,013	< 1	100
49	1-Метилдибензотиофен	33,886	1,6	21
50	Неидентифицированные C ₁ -дибензотиофены	32,065–34,506	0,9	15
51	4-Этилдибензотиофен	35,040	< 1	14
52	4,6-Диметилдибензотиофен	35,257	< 1	101
53	2,4-Диметилдибензотиофен	35,466	< 1	36
54	2,6-/3,6- Диметилдибензотиофены	35,708	< 1	192
55	2,8-/2,7-/3,7-Диметилдибензотиофены	36,026	< 1	99
56	1,4-/1,6-/1,8-Диметилдибензотиофены		< 1	
57	1,3-Диметилдибензотиофен	36,214	< 1	55
58	3,4-Диметилдибензотиофен		< 1	
59	2,4,6-Триметилдибензотиофен	36,485	< 1	56
60	2,4,8-Триметилдибензотиофен	36,696	< 1	17
61	2,4,7-Триметилдибензотиофен	36,867	< 1	36
62	1,4,8-Триметилдибензотиофен	37,324	< 1	106
63	1,4,7-Триметилдибензотиофен	37,561	< 1	26
64	2-Метил-3-этилдибензотиофен	37,740	< 1	72
65	1,3,7- Триметилдибензотиофен	38,065	< 1	68
66	Неидентифицированные C ₃ -дибензотиофены	37,102–38,065	< 1	23
67	4,6-Диэтилдибензотиофен	38,368	< 1	116
68	Неидентифицированные C ₄ -дибензотиофены	38,697–40,035	< 1	272

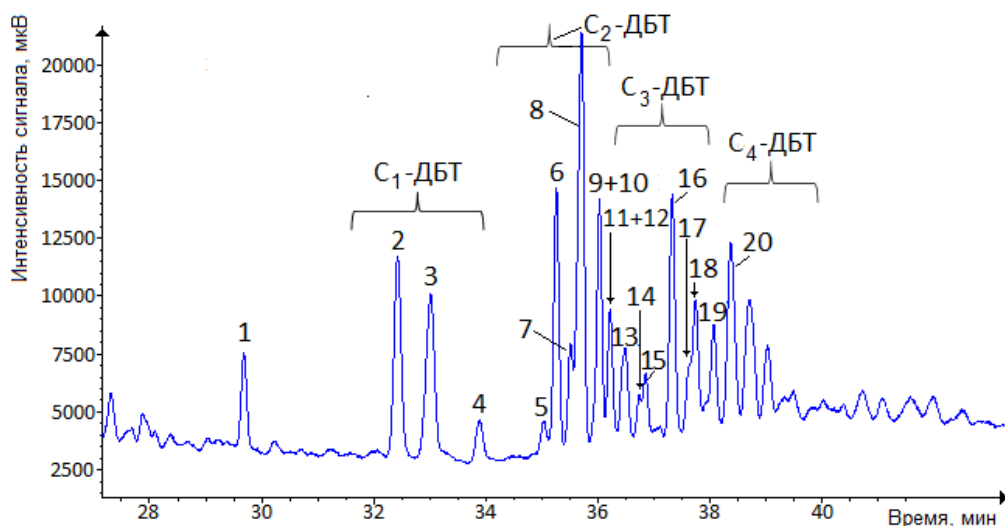


Рис. 8.10

Высокотемпературная часть хроматограммы ССС в стабильном газовом конденсате Астраханского ГKM.

- 1 — дибензотиофен; 2 — 4-метилдибензотиофен; 3 — 2-/3-метилдибензотиофены;
 4 — 1-метилдибензотиофен; 5 — 4-этилдибензотиофен;
 6 — 4,6-диметилдибензотиофен; 7 — 2,4-диметилдибензотиофен;
 8 — 2,6-/3,6-диметилдибензотиофены; 9 — 2,8-/2,7-/3,7-диметилдибензотиофены;
 10 — 1,4-/1,6-/1,8-диметилдибензотиофены; 11 — 1,3-диметилдибензотиофен;
 12 — 3,4-диметилдибензотиофен; 13 — 2,4,6-триметилдибензотиофен;
 14 — 2,4,8-триметилдибензотиофен; 15 — 2,4,7-триметилдибензотиофен;
 16 — 1,4,8-триметилдибензотиофен; 17 — 1,4,7-триметилдибензотиофен;
 18 — 2-метил-3-этилдибензотиофен; 19 — 1,3,7- триметилдибензотиофен;
 20 — 4,6-диэтилдибензотиофен.

Таблица 8.10

**Содержание классов ССС (в пересчете на серу)
в бензине и стабильном газовом конденсате**

№	Класс ССС	Содержание, ppm	
		Бензин	Стабильный конденсат (Астраханское ГKM)
1	2	3	4
1	Меркаптаны	41	460
2	Органические сульфиды	102	24
3	Органические дисульфиды	1633	212
4	Органические трисульфиды	81	14
5	Тиофен и его производные	792	388

1	2	3	4
6	Тиофенол и его производные	42	59
7	C ₁ -Бензотиофены	215	71
8	C ₂ -Бензотиофены	60	407
9	C ₃ -Бензотиофены	11	518
10	C ₁ -Дибензотиофены	5	238
11	C ₂ -Дибензотиофены	< 1	497
12	C ₃ -Дибензотиофены	< 1	404
13	C ₄ -Дибензотиофены	< 1	388
14	Неидентифицированные ССС	210	1403

8.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАНОЛА В СТАБИЛЬНОМ ГАЗОВОМ КОНДЕНСАТЕ

Для устранения наложений хроматографических пиков метанол отделяли от углеводородной матрицы пробы методом жидкостной экстракции (см. раздел 7.3). По сравнению с СУГ и ШФЛУ стабильный конденсат содержит сравнительно низкие концентрации метанола. Поэтому особое внимание уделяли изучению концентрирования метанола из проб СГК путем снижения соотношения воды и пробы (по объему) до 0,05 (приблизительно до 0,07 по массе). Установлено, что для полной экстракции метанола является достаточным объемное соотношение, равное 0,1 (табл. 8.11). При этом к 100 см³ конденсата добавляют 10 см³ дистиллированной воды и энергично встряхивают делительную воронку в течение 10 мин. После расслоения фаз сливают водный слой в мерный цилиндр, закрывают крышкой и фиксируют объем равновесной водной фазы.

Анализ градуировочных растворов и водных экстрактов метанола проводят при условиях, указанных в таблице 4.4. В результате предварительного концентрирования метанола на полученной хроматограмме достигается полное отделение пика метанола от пиков углеводородов (рис. 8.12).

Разработанная методика определения метанола в стабильном газовом конденсате метрологически аттестована во ФГУП «ВНИИМС» и положена в основу СТО Газпром 5.18 [209] и ГОСТ Р 55997 [210].

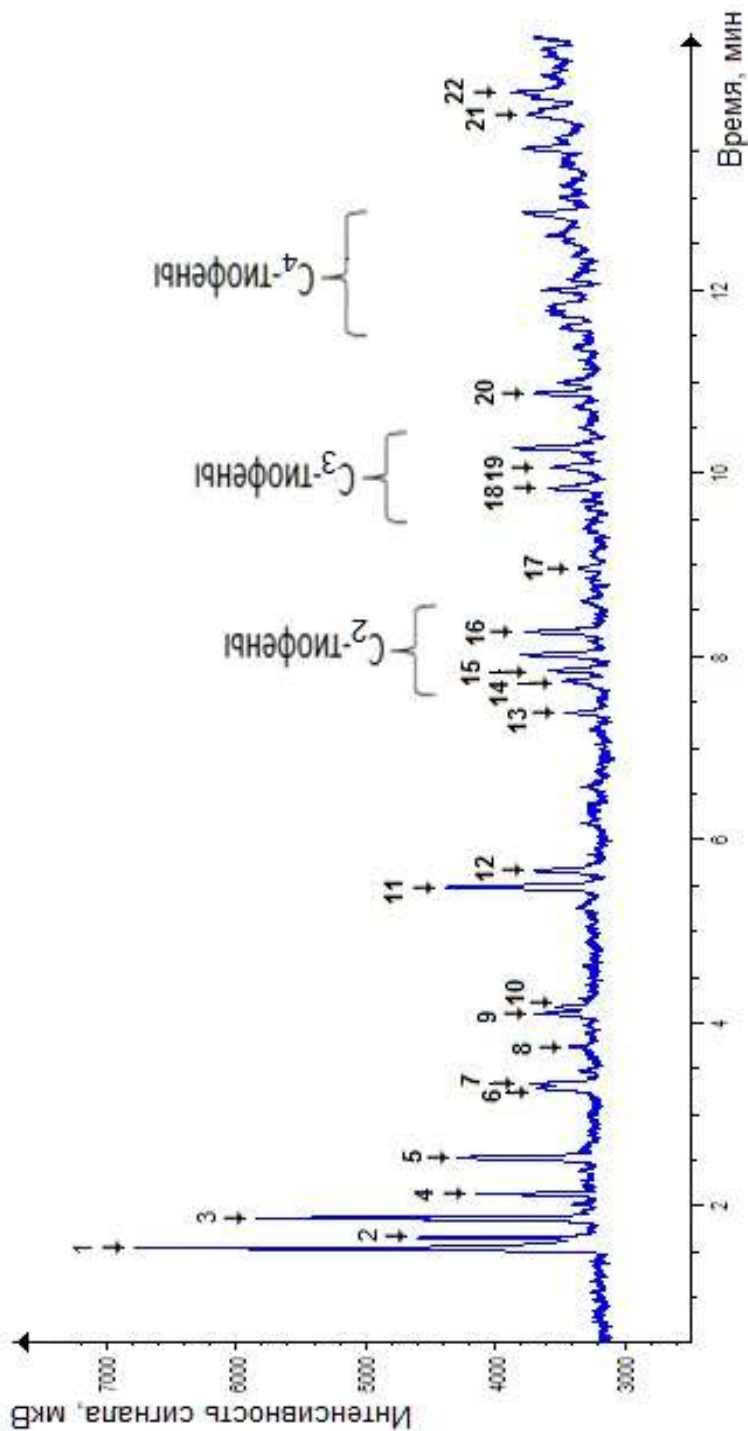


Рис. 8.11 (начало)

Хроматограмма ССС в дизельном топливе до сероочистки (Казахстан) (разбита на две части):

- 1 — серооксид углерода; 2 — метилмеркаптан; 3 — этилмеркаптан; 4 — *n*-пропилмеркаптан; 5 — *n*-пропилмеркаптан;
 6 — 1-метил-1-пропилмеркаптан; 7 — тиофен; 8 — 2-метил-1-пропилмеркаптан; 9 — диэтилсульфид; 10 — *n*-бутилмеркаптан;
 11 — 2-метилтиофен; 12 — 3-метилтиофен; 13 — 2-метилтетрагидротииофен; 14 — 2-этилтиофен; 15 — 2,5-диметилтиофен;
 16 — ди-*n*-пропилсульфид; 17 — диэтилдисульфид; 18 — тиофенол; 19 — диметилтрисульфид; 20 — диизопропилдисульфид;
 21 — 2,6-диметилтиофенол; 22 — бензотиофен.

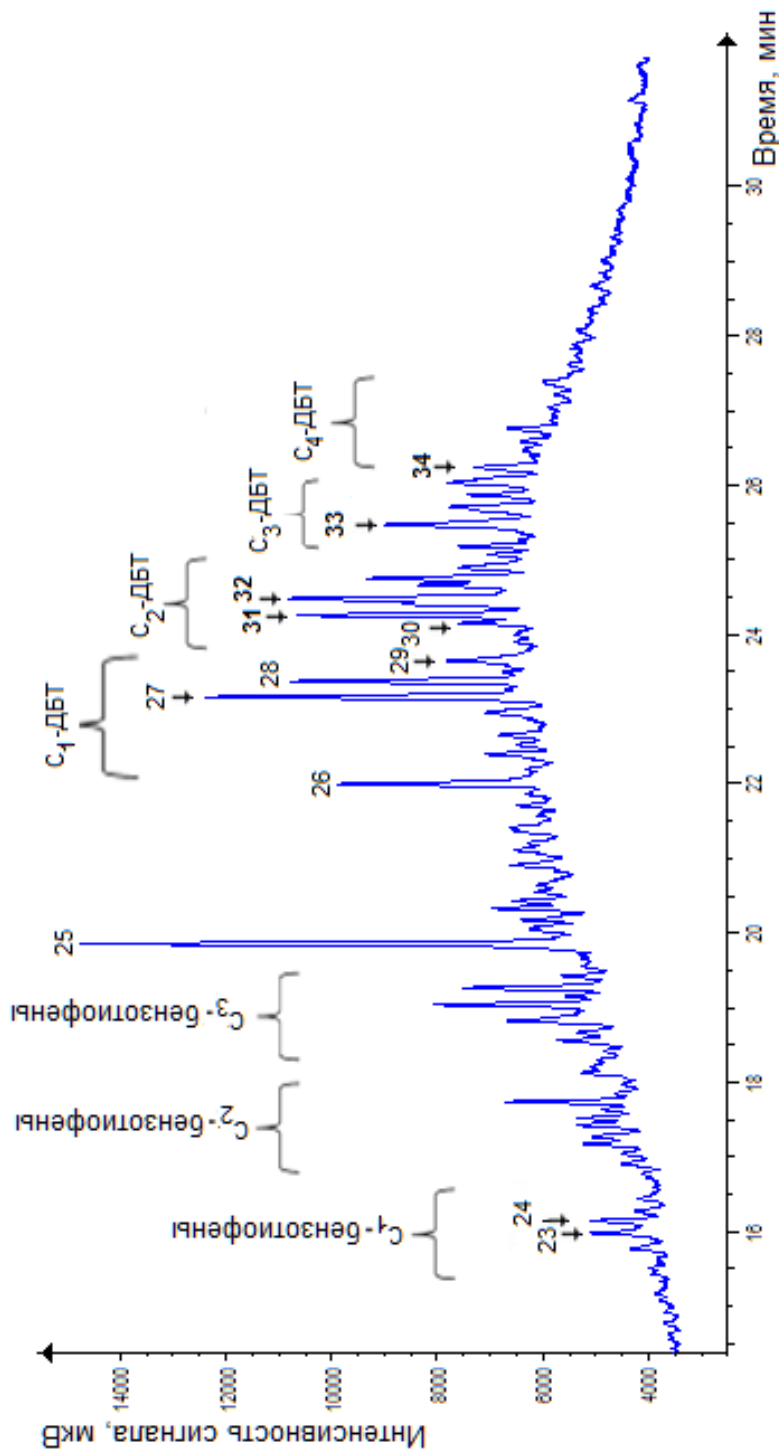


Рис. 8.11 (окончание)

Хромотаграма ССС в дизельном топливе до серочистки (Казахстан) (разбита на две части):

23 — 2-метилбензотиофен; 24 — 3-метилбензотиофен; 25 — дифенилсульфид; 26 — дибензотиофен;

27 — 4-метилдибензотиофен; 28 — 2-/3-метилдибензотиофен; 29 — 1-метилдибензотиофен; 30 — 4-этилдибензотиофен;

31 — 4,6-диметилдибензотиофен; 32 — 2,6-/3,6-диметилдибензотиофены; 33 — 1,4,8-триметилдибензотиофен;

34 — 4,6-диэтилдибензотиофен.

Определение метанола в стабильном газовом конденсате Уренгойского ЗПКТ

Время экстракции	10 мин			5 мин
Объем пробы, см ³	100	100	100	100
Масса пробы, г	76,60	76,60	76,60	76,60
Объем воды для экстракции, см ³	200	100	10	10
Отношение объема воды к объему СГК	2,0	1,0	0,1	0,1
Концентрация метанола в растворе, мг/дм ³	1,3	3,1	31,6	1,3
Концентрация метанола в пробе, мг/г	0,0027	0,0031	0,0030	0,0029
Количество метанола, мг	0,262	0,310	0,316	0,296
Массовая доля метанола в пробе, %	0,00026	0,00031	0,00032	0,00030

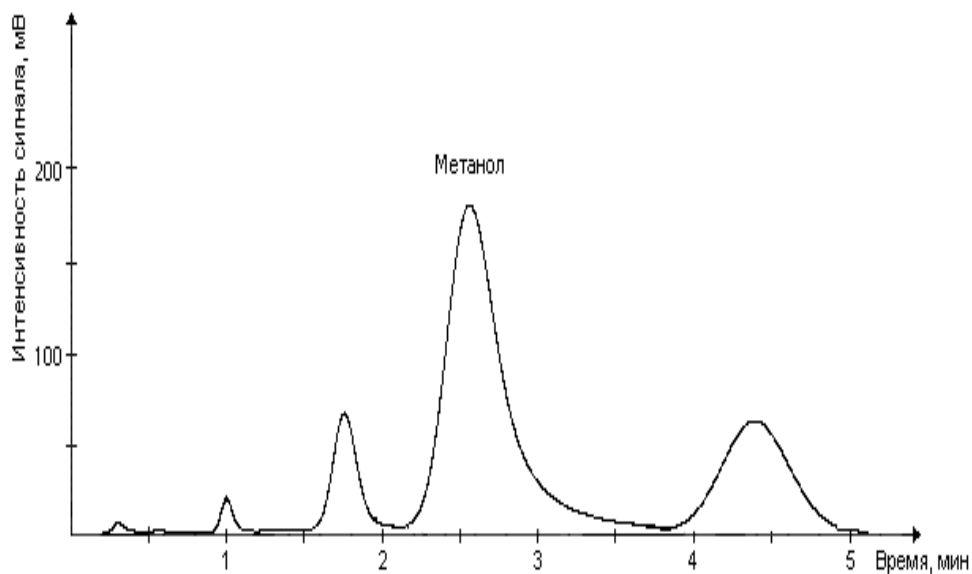


Рис. 8.12

Типовая хроматограмма водного экстракта метанола из пробы СГК

Глава 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

На основании представленного в главе 1 обзора отечественных и зарубежных нормативных документов можно сделать вывод, что основными методами определения ртути в природном газе являются ААС и АФС «холодного пара». У каждого метода имеются свои достоинства и недостатки. Метод АФС практически свободен от спектральных мешающих влияний со стороны других компонентов анализируемой пробы. Однако данный метод может быть реализован только в среде инертного газа (обычно аргона), что приводит к усложнению используемой аппаратуры, особенно негативно сказываясь на ее мобильности, а также к повышению стоимости анализа. Хотя метод ААС в большей степени подвержен матричным влияниям, он легко реализуется в атмосфере воздуха. Поэтому мы остановили свой выбор именно на нем.

9.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ С ЕЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Определение ртути в природном газе после ее предварительного концентрирования является наиболее распространенным подходом в мировой практике [29]–[32]. Его основным достоинством является возможность достижения очень низких пределов обнаружения путем увеличения времени накопления ртути, содержащейся в пробе, на применяемом сорбенте. Согласно ISO 6978-2 [30], для концентрирования ртути используют миниатюрные трубки, заполненные стеклянными шариками с золотым покрытием. В полевых условиях проводится только отбор проб. В лаборатории ртуть десорбируют и подают в атомно-абсорбционный спектрометр.

Очевидный недостаток данного метода — невозможность получения данных в оперативном режиме. Более перспективный подход реализован в анализаторе ртути УКР-1МЦ фирмы «ЭкОН» (Россия). Анализатор размером 320×110×190 мм и массой 3,5 кг (рис. 9.1) способен работать в полевых условиях за счет встроенного аккумулятора. Градуировку анализатора ртути проводят на предприятии-изготовителе с использованием ртутно-воздушных смесей с заданной концентрацией паров ртути, которые получают с помощью аттестован-

ного генератора паров ртути. Общая длительность одного измерения определяется продолжительностью стадии концентрирования, которая может достигать 30 мин. Анализатор ртути УКР-1МЦ широко используется для мониторинга содержания ртути в воздухе, но для определения ртути в природном газе он не применялся. Предел определения при использовании УКР-1МЦ составляет $0,5\text{--}1\text{ нг/м}^3$ ртути в воздухе.



Рис. 9.1
Анализатор ртути УКР-1МЦ фирмы «ЭкОН» (Россия)

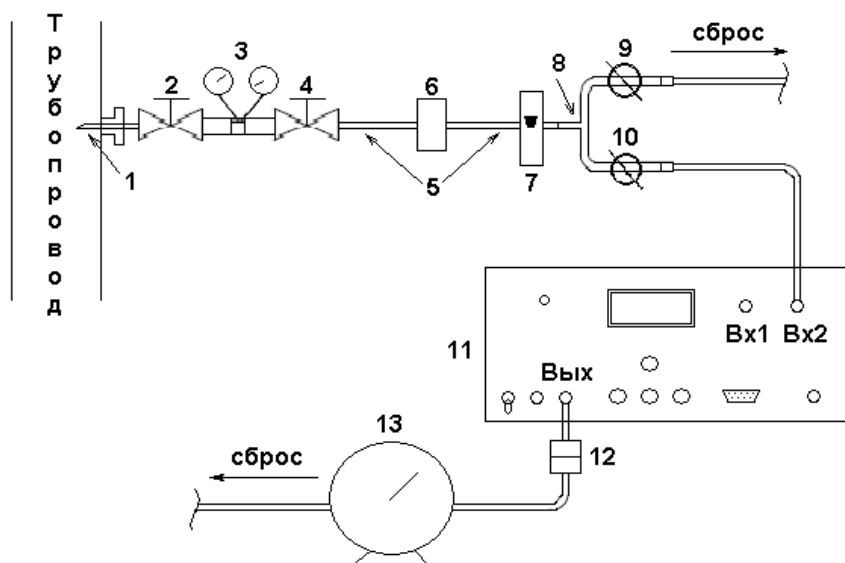


Рис. 9.2
Схема подсоединения измерительной системы к трубопроводу на стадии накопления ртути на коллекторе:

Вх1 — входной штуцер № 1; Вх2 — входной штуцер № 2; Вых — выходной штуцер;
1 — пробоотборный зонд; 2 — запорный вентиль; 3 — редуктор; 4 — вентиль тонкой
регулировки; 5 — линии подачи природного газа; 6 — фильтр; 7 — ротаметр;
8 — стеклянный тройник; 9, 10 — стеклянный одноходовой кран; 11 — анализатор;
12 — ртутепоглотительный фильтр; 13 — газовый счетчик.

Для определения ртути в природном газе с помощью анализатора УКР-1МЦ собирали схему, представленную на рисунке 9.2. Для предотвращения сорбции паров ртути линии подачи газа в данной установке изготавливают из трубок из политетрафторэтилена (тефлона). Для защиты анализатора от механических примесей измерительную систему снабжают фильтром.

Измерение содержания ртути в природном газе выполняют в два этапа. На первом этапе через анализатор пропускают определенный объем природного газа. При этом содержащаяся в природном газе ртуть накапливается на биспиральном золотом сорбенте. Для контроля объема пропущенного через анализатор газа на выходе из анализатора устанавливают газовый счетчик. Затем сорбент нагревают до 400°C, и десорбированные пары ртути потоком воздуха переносят в оптическую ячейку прибора, в которой их массу определяют методом ААС.

Значение концентрации ртути, выводимое при этом на дисплей анализатора, не является истинным значением массовой концентрации ртути в исследуемом природном газе. Данное значение $Y_{\text{накопл}}$, нг/м³, автоматически вычисляется по следующей формуле:

$$Y_{\text{накопл}} = \frac{K_{\text{град}} \cdot A_{\text{int}} \cdot 1000}{V_{\text{возд}}}, \quad (9.1)$$

где $K_{\text{град}}$ — значение градуировочного коэффициента ртути, имеющееся в памяти анализатора, нг/единиц счета; A_{int} — значение площади аналитического сигнала, полученного при термической десорбции ртути, выраженное в единицах счета; $V_{\text{возд}}$ — объем окружающего воздуха, прокаченного через анализатор на этапе термической десорбции ртути, дм³ (для режима измерения «Воздух 1,0 л» эта величина равна 1 дм³); 1000 — коэффициент для перехода от кубических дециметров к кубическим метрам.

Истинное значение массовой концентрации ртути в природном газе Y , нг/м³, вычисляют по формуле

$$Y = \frac{Y_{\text{накопл}} V_{\text{возд}}}{V_2 - V_1}, \quad (9.2)$$

где $Y_{\text{накопл}}$ — значение массовой концентрации ртути, вычисленное по формуле (9.1), нг/м³; $V_{\text{возд}}$ — объем окружающего воздуха, прокаченного через анализатор на этапе термической десорбции ртути, дм³ (для режима измерения «Воздух 1,0 л» эта величина равна 1 дм³); V_2 — конечное показание газового счетчика на стадии предварительного накопления ртути на коллекторе, дм³; V_1 — начальное показание газового счетчика на стадии предварительного накопления ртути на коллекторе, дм³.

Проверку правильности градуировки, «вшитой» в память анализатора ртути, проводят путем введения в анализатор известных объемов насыщенного парами ртути воздуха (зависимости концентрации ртути в воздухе от температуры табулированы [30]). Для этого микрошприцем отбирают требуемый объем насыщенного парами ртути воздуха (0,5–2,5 см³) и вводят его в поток воздуха,

подаваемый в анализатор ртути. После завершения стадии концентрирования сорбент нагревают, определяют массу сорбированной ртути по встроенной в прибор градуировке и сравнивают ее с истинным значением (рис. 9.3). Отличие полученных экспериментально значений массы ртути от расчетных значений в среднем не превышает 3–5 %отн.

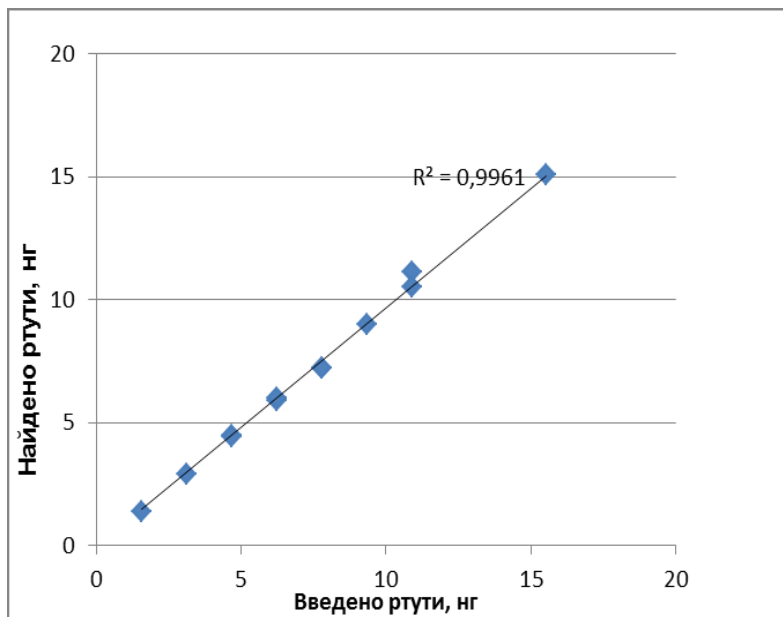


Рис. 9.3

Сопоставление «введено — найдено» при определении ртути с помощью анализатора УКР-1МЦ фирмы «ЭКОН»

Необходимо отметить, что при проведении предварительного концентрирования мешающие определению компоненты пробы (например, бензол) на золотом коллекторе не удерживаются. Поэтому использование такого подхода позволяет не только снизить предел определения метода, но и способствует устранению некоторых матричных влияний. В то же время некоторые компоненты анализируемой пробы (например, сероводород) могут приводить к снижению эффективности сорбции ртути на золотом сорбенте. Важно, что вместе с элементной ртутью на сорбенте концентрируется ртуть, которая находится в пробе в виде ртутьорганических соединений. Таким образом, при использовании данного подхода получают данные о суммарном содержании ртути в пробе.

При проведении исследований полученные по разработанной методике результаты сравнивали с результатами, полученными при прямом определении ртути в природном газе с помощью анализатора ртути РА-915+ фирмы «Люмекс» (Россия) (см. раздел 1.7). Типовой график зависимости концентрации ртути от времени, отображаемый на дисплее анализатора при проведении измерений, представлен на рисунке 9.4.

Разработанные методики определения ртути в природном газе методом ААС холодного пара (прямое определение и после концентрирования на золотом сорбенте) аттестованы в установленном порядке ФГУП «ВНИИМС» и положены в основу Р Газпром 5.16 [321]. Данные методики определения ртути в природном газе внесены в ФИФОЕИ (регистрационный код — ФР.1.31.2013.14986). В дальнейшем методика определения ртути в природном газе после концентрирования на золотом сорбенте была включена в ГОСТ 28726.2 (ISO 6978-2:2003, MOD) [322] в качестве приложения.

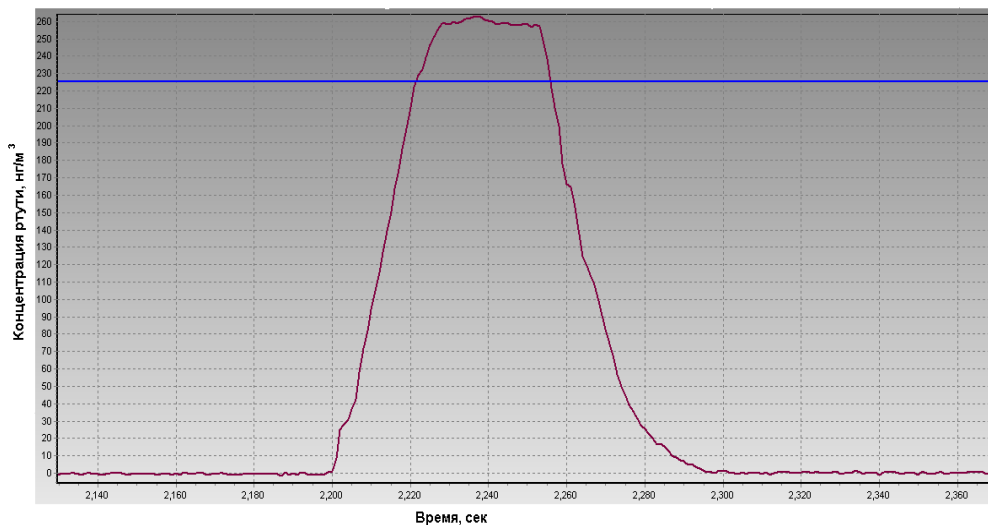


Рис. 9.4

Типовой график зависимости концентрации ртути от времени, отображаемый на дисплее анализатора РА-915+ при проведении измерений

9.2. РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

9.2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ТОВАРНОМ ПРИРОДНОМ ГАЗЕ

Как видно из полученных данных (табл. 9.1), во всех исследованных пробах природного газа содержание ртути удовлетворяет самым жестким требованиям (т. е. проанализированный газ в принципе может быть использован для сжижения). Для товарного газа, подаваемого в магистральный газопровод (МГ) «Уренгой — Ужгород», оба использованных метода дают близкие результаты (2,3 и 3,4 нг/м³ соответственно). Это особенно показательно с учетом того, что эти значения близки к пределам обнаружения использованных методов. К тому же эти данные доказывают правильность полученных значений.

**Результаты определения содержания ртути в товарном природном газе
Уренгойского и Астраханского газоконденсатных месторождений**

Место проведения анализа	Анализатор	Содержание, нг/м^3	Примечание
МГ «Уренгой — Петровск» (ООО «Газпром трансгаз Югорск»)	УКР-1МЦ	$0,5 \pm 0,2$	Накопление в течение 10–20 мин $n = 13$
	РА-915+	< 3	$n = 11$
МГ «Уренгой — Ужгород» (ООО «Газпром трансгаз Югорск»)	УКР-1МЦ	$2,3 \pm 0,4$	Накопление в течение 3–10 мин $n = 14$
	РА-915+	$3,4 \pm 0,5$	$n = 35$
УПКТ-5 (ООО «Газпром добыча Уренгой»)	УКР-1МЦ	$4,1 \pm 0,6$	Накопление в течение 5 мин $n = 9$
МГ «Камыш-Бурун» (ООО «Газпром добыча Астрахань»)	УКР-1МЦ	$1,1 \pm 0,2$	Накопление в течение 5–12 мин $n = 9$
	РА-915+	< 3	$n = 5$

n — число параллельных определений.

9.2.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ УРЕНГОЙСКОГО ЗАВОДА ПО ПОДГОТОВКЕ КОНДЕНСАТА К ТРАНСПОРТУ

В качестве сырья на ЗПКТ поступает нестабильный газовый конденсат валанжинских залежей Уренгойского, Ямбургского и Заполярного газоконденсатных месторождений, а также НГК Ачимовских залежей Уренгойского ГКМ. Поступающий с промыслов НГК направляется на установки подготовки сырья, деэтанализации и стабилизации конденсата.

Блок-схема технологических установок с указанием точек проведения исследований представлена на рисунке 9.5. На УПС и УДК-2 анализировали газ выветривания (точка отбора проб № 155, на рисунке 9.5 изображена под № 1), а также смеси газ выветривания и деэтанализации (точка отбора № 156 и 2 на рисунке 9.5). На УДК-1 анализировали газ сепарации ачимовского НГК (точка № 4 на рисунке 9.5), а также газ деэтанализации смеси ачимовского и выветренного валанжинского НГК, поступающий с УПС (точка отбора № 98 и 3 на рисунке 9.5). На УСК анализировали газообразные продукты стабилизации НГК Ямбургского и Уренгойского ГКМ: газ сепарации после предварительного сепаратора С-301 (точка № 5 на рисунке 9.5), и газ деэтанализации с верха колонны-деэтанализатора К-301 (точка № 6 на рисунке 9.5). Все измерения проводили с помощью разработанной нами методики на анализаторе УКР-1МЦ.

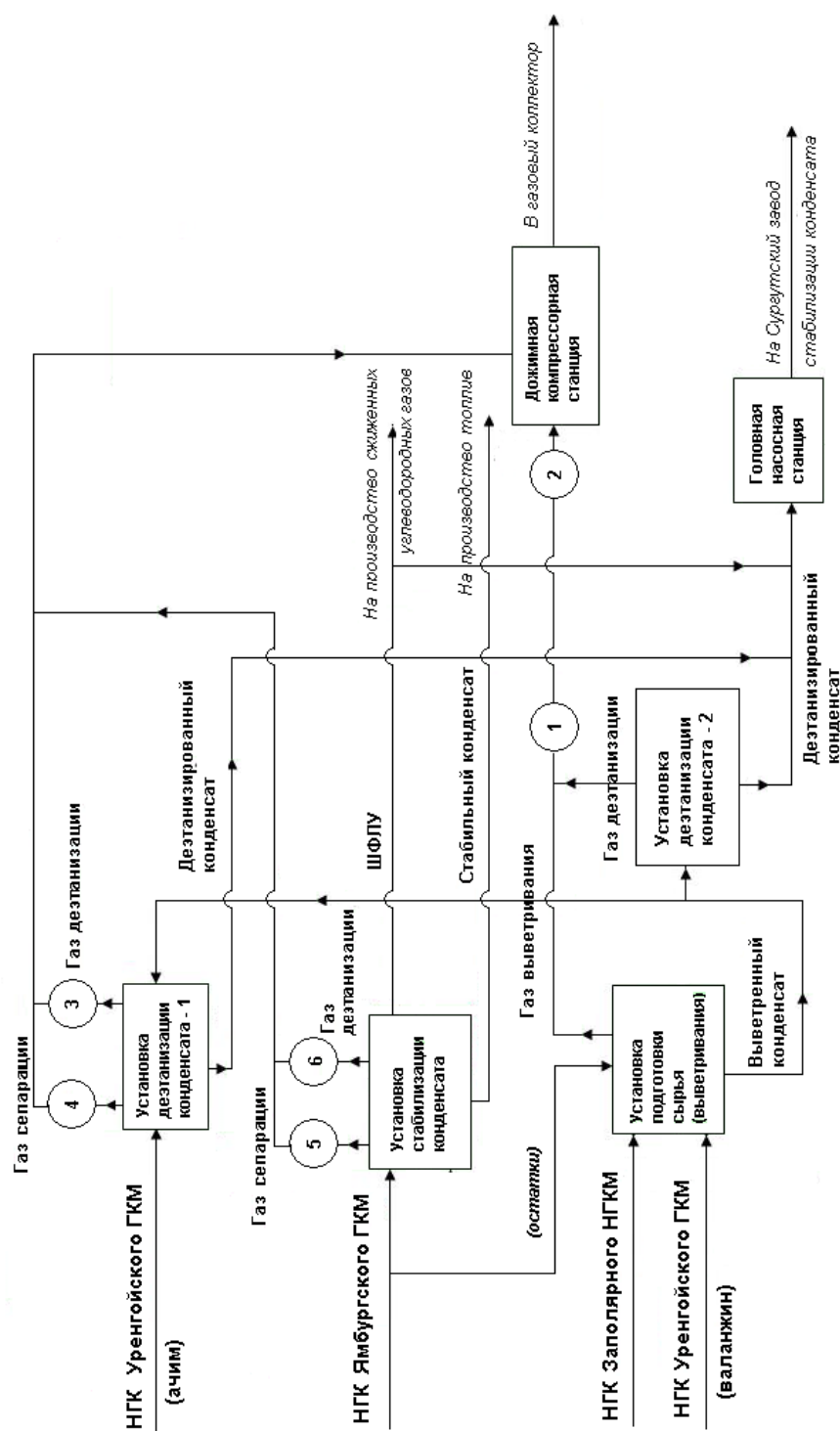


Рис. 9.5

Блок-схема технологических установок ЗПКТ с указанием точек проведения исследования исследований

Как видно из полученных данных (табл. 9.2), максимальное содержание ртути наблюдалось в газе сепарации Ачимовского НГК (82 нг/м^3). Но даже в этом случае содержание ртути приблизительно в 370 раз ниже, чем допускается европейскими нормами для ПГ, подаваемого по трубопроводам ($28\,000\text{--}30\,000 \text{ нг/м}^3$).

Таблица 9.2

Результаты определения ртути в газовых потоках ЗПКТ

Газовый поток (точка отбора)	Содержание, нг/м^3	n^*	ОСКО ^{**} , %
Газ выветривания с УПС (1)	8,1	3	6,8
Смесь газа выветривания и газа деэтанализации с УДК-2 (2)	$5,3 \pm 0,5$	3	9,0
Газ сепарации ачимовского НГК с УДК-1 (4)	82 ± 6	4	7,9
Газ деэтанализации смесового НГК (3)	33 ± 2	9	6,7
Газ сепарации НГК Ямбургского ГКМ (5)	$10,1 \pm 0,6$	5	5,5
Газ деэтанализации НГК Ямбургского ГКМ (6)	$8,8 \pm 0,5$	3	6,3

* Число параллельных определений.

** Относительное среднеквадратическое отклонение.

Несмотря на важность полученных данных, необходимо отметить их недостаточность для детального анализа содержания ртути в сырьевых потоках ЗПКТ. Например, на основании полученных данных можно предположить, что ачимовский НГК характеризуется повышенным содержанием ртути по сравнению с сырьем других газоконденсатных месторождений. В то же время нельзя исключить, что обогащение газа сепарации и деэтанализации ачимовского НГК ртутью обусловлено проведением этих операций при повышенных температурах (порядка 170°C). Так как большая часть ртути переходит в газ сепарации, в газе деэтанализации ее содержание снижается до 33 нг/м^3 .

9.2.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ГАЗОВЫХ ПОТОКАХ СОСНОГОРСКОГО ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

Сырьевой базой Сосногорского ГПЗ является природный газ и газовый конденсат месторождений Вуктыльского геолого-экономического района, прежде всего Вуктыльского НГКМ. Эти месторождения характеризуются высоким содержанием этана, пропана и бутанов, а также компонентов C_{5+} . Блок-схема существующего производства Сосногорского ГПЗ с указанием точек исследований приведена на рисунке 9.6.

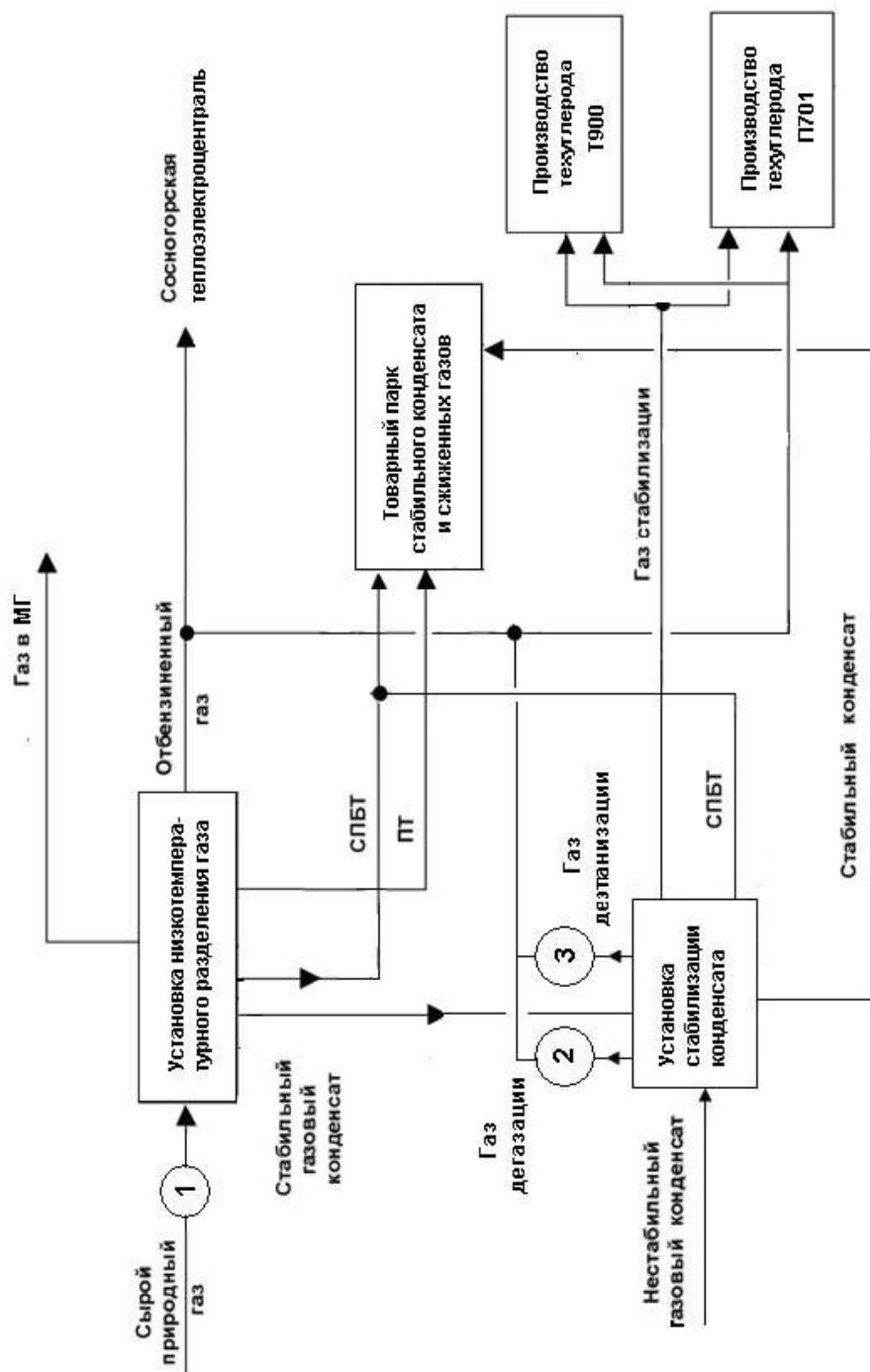


Рис. 9.6

Блок-схема подготовки и переработки сырья на Сосногорском ГПЗ с указанием точек проведения исследований

Пробоотборные точки на Сосногорском ГПЗ находятся на открытом воздухе, температура которого во время проведения исследований составляла порядка 0°С. Для устранения возможного негативного влияния пониженных температур на результаты анализа пробы газа отбирали в тедларовые пробоотборные пакеты и анализировали по вышеприведенной методике в лабораторных условиях. Полученные данные приведены в таблице 9.3.

Таблица 9.3

Результаты определения ртути в газовых потоках Сосногорского ГПЗ

Газовый поток (точка отбора)	Содержание, нг/м ³	n*	ОСКО ^{**} , %
Газ магистральный (1)	9,6	6	8,0
Газ дегазации (выветривания) (2)	65	11	7,1
Газ деэтанализации (3)	232	15	6,0

* Число параллельных определений.

** Относительное среднеквадратическое отклонение.

Как видно из полученных данных, максимальное значение (232 нг/м³) наблюдалось для газа деэтанализации, который получают при нагреве НГК до 180–230°С. Аналогичная картина (увеличение концентрации ртути в газовом потоке с ростом температуры обработки конденсата) наблюдалась и для УПКТ. Можно предположить, что наблюдаемая зависимость обусловлена степенью распределения примесей ртути между газовой и жидкой частями перерабатываемого НГК. Так как температура кипения ртути составляет 356°С, основная ее часть при переработке газоконденсатного сырья будет концентрироваться в жидкой фазе. При повышении температуры переработки конденсата степень перехода ртути в газовую фазу будет повышаться. Однако к настоящему времени влияние температуры и некоторых других факторов на определение ртути описанным методом изучено еще недостаточно хорошо. Поэтому полученные данные имеют оценочный характер. Для получения детальной картины распределения ртути по сырьевым и товарным потокам газоперерабатывающих предприятий необходимо одновременное обследование как газовых, так и жидких углеводородных потоков.

9.2.4. ООО «СТАВРОЛЕН»

ООО «Ставролен», газохимический комплекс «ЛУКОЙЛ» в Буденновске (Ставропольский край), является одним из крупнейших предприятий химической промышленности России. На нем производят пропилен, бутилен-бутадиеновую фракцию, винилацетат, бензол, жидкие продукты пиролиза и т. д. Это второй по величине в России производитель полиэтилена низкого давления (ПЭНД) после «Казаньоргсинтеза» и третий по объемам производства полипропилена после «Нижекамскнефтехима» и «Томскнефтехима».

В феврале 2016 г. компания «ЛУКОЙЛ» запустила первую очередь газоперерабатывающего завода (ГПЗ) в ООО «Ставролен» мощностью 2,2 млрд м³ газа. Попутный нефтяной газ (ПНГ) разделяется на сухой отбензиненный газ и широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ). Сухой отбензиненный газ (СОГ) подается в ГТС «Газпрома», на ТЭС в Буденновске, а ШФЛУ поступает на установку по производству этилена (рис. 9.7).

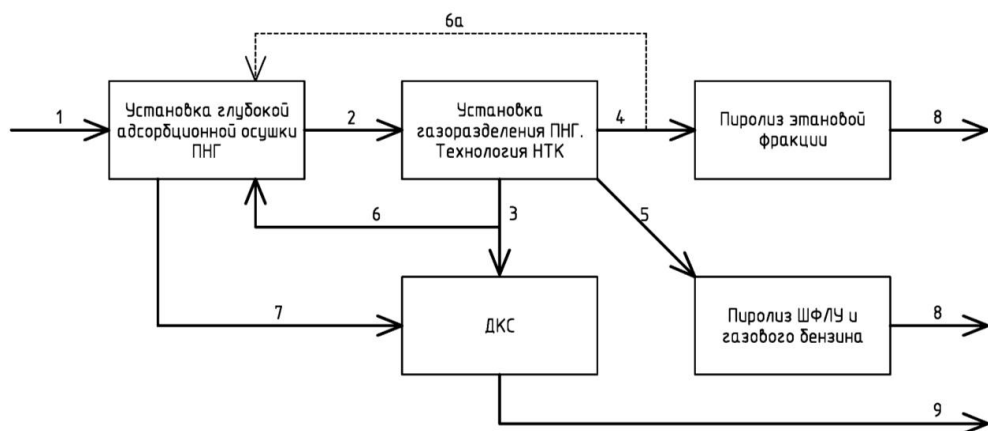


Рис. 9.7

Принципиальная технологическая схема переработки ПНГ на ООО «Ставролен»:

1 — ПНГ от райзерного блока; 2 — осушенный ПНГ на установку газоразделения; 3 — метановая (или метан-этановая) фракции на ДКС; 4 — этановая фракция (при наличии) на пиролиз; 5 — ШФЛУ + газовый бензин на пиролиз; 6, 6а — сухая метановая или этановая фракции на регенерацию цеолита; 7 — газ регенерации на смешение с сухой метановой фракцией и на ДКС; 8 — пирогаз на разделении; 9 — подготовленный газ в МГ.

В качестве сырья ГПЗ используется попутный нефтяной газ месторождений Северного Каспия (пока только НГКМ им. Ю. Корчагина, расположенного в северной части шельфа Каспийского моря в 180 км от г. Астрахань). Предполагается, что в будущем на данном ГПЗ будет также перерабатываться ПНГ со второго нефтяного месторождения компании «ЛУКОЙЛ» на Северном Каспии (им. В. Филановского).

Мы проводили определение содержания ртути в следующих пробах:

- 1) ПНГ (место отбора — ГПУ-1);
- 2) сухой отбензиненный газ (место отбора — ГПУ-1);
- 3) пирогаз производства полиэтилена (давление в точке отбора 0,025 МПа).

Для определения содержания ртути в пробах ПНГ и сухого отбензиненного газа, поступающего в магистральный газопровод, анализатор УКР-1МЦ подсоединяли непосредственно к трубопроводу. Кроме этого, пробы газа отбирали в тедларовые пробоотборные пакеты и анализировали в лабораторных условиях на том же анализаторе.

Полученные результаты по содержанию ртути в пробах ПНГ и СОГ, отобранных на ГПУ-1, приведены в таблицах 9.4 и 9.5 соответственно.

Результаты определения содержания ртути в пробе пирогаза, отобранной на установке получения полиэтилена, приведены в таблице 9.6.

Таблица 9.4

Результаты определения суммарного содержания ртути в пробе ПНГ

Параметр	Анализ ПНГ из тедларового пакета (время отбора 12 ³⁰)		Анализ из потока	
Результаты параллельных определений, нг/м ³	Объем газа, дм ³ (время анализа, ч)	Содержание ртути, нг/м ³	Объем газа, дм ³ (время анализа, ч)	Содержание ртути, нг/м ³
	3,56 (13 ⁵⁰)	8,7	2,97 (12 ¹⁰)	8,4
	4,89 (14 ²⁰)	8,4		
	1,5 (16 ²⁰)	10,0		
	1,87 (16 ³⁰)	7,5		
Среднее, нг/м ³		8,6		8,4
Итоговое значение, нг/м ³	8,5			

Таблица 9.5

Результаты определения суммарного содержания ртути в пробе СОГ

Параметр	Анализ СОГ из тедларового пакета (время отбора 13 ³⁰)		Анализ из потока	
Результаты параллельных определений, нг/м ³	Объем газа, дм ³ (время анализа, ч)	Содержание ртути, нг/м ³	Объем газа, дм ³ (время анализа, ч)	Содержание ртути, нг/м ³
	1,50 (14 ⁴⁰)	4,4	5,04 (13 ⁰⁰)	3,8
	1,50 (16 ⁵⁰)	3,7	4,279 (13 ¹⁰)	4,7
			4,887 (13 ²⁰)	4,5
Среднее, нг/м ³		4,03		4,3
Итоговое значение, нг/м ³	4,2			

Таблица 9.6

Результаты определения суммарного содержания ртути с использованием анализатора УКР-1МЦ в пробах пирогаза, отобранных в тедларовые пакеты (11³⁷)

Параметр	Номер пакета (время анализа)	Объем газа, дм ³	Содержание ртути, нг/м ³
Результаты параллельных определений, нг/м ³	Пакет 1 (12 ¹⁰ , 15 ⁴⁰)	1,003	754
	Пакет 2 (14 ⁰⁰)	0,998	1057
	Пакет 3 (15 ¹⁵)	1,000	965
Итоговое значение, нг/м ³	925		

Как видно из полученных данных (табл. 9.4, 9.5), во всех исследованных пробах ПНГ и СОГ содержание ртути удовлетворяет самым жестким требованиям (т. е. проанализированный газ в принципе может быть использован для сжижения). Наибольшее содержание ртути (925 нг/м^3) обнаружено в пробе пирогаза (табл. 9.6). Но даже в этом случае содержание ртути приблизительно в 30 раз ниже, чем допускается европейскими нормами для природного газа, подаваемого по трубопроводам ($28\,000\text{--}30\,000 \text{ нг/м}^3$). Однако следует обратить внимание на наличие в технологическом оборудовании процесса пиролиза элементов, выполненных из цветных металлов. Так, между стадиями компрессии пирогаза предусмотрено использование теплообменников. Если это алюминиевые теплообменники, то они могут быть подвержены ртутной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии : в 2 кн. Кн. 1 : Общие вопросы. Методы разделения : учебник / Ю. А. Золотов [и др.]. — М. : Высш. шк., 1996. — 383 с.
2. Berezkin, V. G. Analytical Reaction Gas Chromatography. — N. Y. : Plenum Press, 1968. — 192 p.
3. Kiselev, A. V. Gas-Adsorption Chromatography / A. V. Kiselev, Ya. I. Yashin. — N. Y. : Springer Science + Business Media, 1969. — 254 p.
4. Berezkin, V. G. Gas Chromatography of Polymers / V. G. Berezkin, V. R. Alishoyev, I. B. Nemirovskaya. — Amsterdam : Elsevier, 1977. — 224 p.
5. Berezkin, V. G. Chemical Methods in Gas Chromatography. — Amsterdam : Elsevier, 1983. — 312 p.
6. Berezkin, V. G. Gas-Liquid-Solid Chromatography. — N. Y. : Marcel Dekker, 1991. — 233 p.
7. Berezkin, V. G. Gas Chromatography in Air Pollution Analysis / V. G. Berezkin, Yu. S. Drugov. — Amsterdam : Elsevier, 1991. — 211 p.
8. Гольберт, К. А. Введение в газовую хроматографию / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. — М. : Химия, 1990. — 352 с.
9. Арыстанбекова, С. А. Современные методы газохроматографического анализа нестабильного газового конденсата / С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волинский, И. А. Прудников. — М. : ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2011. — 178 с.
10. Современные методы исследования нефтей / под ред. А. И. Богомолова, М. Б. Темяно, Л. И. Хотынцевой. — Л. : Недра, 1984. — 431 с.
11. Гриценко, А. И. Углеводородные конденсаты месторождений природного газа / А. И. Гриценко, Т. Д. Островская, В. В. Юшкин. — М. : Недра, 1983. — 263 с.
12. Волинский, А. Б. Терминология газоконденсатных исследований — настоящее положение / А. Б. Волинский, С. А. Арыстанбекова // Газовая промышленность. — 2016. — № 4. — С. 39–42.
13. Инструкция по комплексному исследованию газовых и газоконденсатных скважин / под ред. Г. А. Зотова, З. С. Алиева. — М. : Недра, 1980. — 301 с.
14. Долгушин, Н. В. Терминология и основные положения технологии газоконденсатных исследований. — М. : Недра, 2004. — 140 с.

15. СТО Газпром 041-2008. Газ горючий природный, конденсат газовый и продукты их переработки. Термины и определения. — М. : ОАО «Газпром», 2009. — 11 с.
16. ГОСТ Р 53521-2009. Переработка природного газа. Термины и определения. — М. : Стандартинформ, 2010. — 16 с.
17. Р Газпром 086-2010. Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин. Ч. I. — М. : ОАО «Газпром», 2011. — 234 с.
18. Р Газпром 086-2010. Инструкция по комплексным исследованиям газовых и газоконденсатных скважин. Ч. II. — М. : ОАО «Газпром», 2011. — 318 с.
19. СТО Газпром 5.40-2011. Пластовый газ. Определение компонентно-фракционного состава. — М. : ОАО «Газпром», 2012. — 193 с.
20. ГОСТ Р 54910-2012. Залежи газоконденсатные и нефтегазоконденсатные. Характеристики углеводородов газоконденсатные. Термины и определения. — М. : Стандартинформ, 2012. — 12 с.
21. Касперович, А. Г. Балансовые расчеты при проектировании и планировании переработки углеводородного сырья газоконденсатных и нефтегазоконденсатных месторождений / А. Г. Касперович, Р. З. Магарил. — М. : КДУ, 2008. — 412 с.
22. СТО ТюменНИИгипрогаз 02-04-2009. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы определения компонентно-фракционного состава. — Тюмень : ТюменНИИгипрогаз, 2009. — 114 с.
23. Волков, А. Н. Комплексное информационное сопровождение геологоразведочного процесса / А. Н. Волков, А. А. Латышев, В. В. Васильев // Инновации в нефтегазовой отрасли : сб. Ч. 2 : Разработка и эксплуатация месторождений. Комплексные исследования нефтегазоконденсатных пластовых систем. — Ухта : ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2015. — С. 191–203.
24. ГОСТ 22387.2-2014. Газы горючие природные. Методы определения сероводорода и меркаптановой серы. — М. : Стандартинформ, 2015. — 44 с.
25. ISO 10715:1997. Natural gas — Sampling guidelines. — Geneva : International Organization for Standardization, 1997. — 44 p.
26. ГОСТ 31370-2008 (ИСО 10715:1997). Газ природный. Руководство по отбору проб. — М. : Стандартинформ, 2009. — 46 с.
27. ASTM D 5504-01. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and chemiluminescence. — West Conshohocken : ASTM International, 2001. — 10 p.
28. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н. П. Лякишева. Т. 2 : Двойные фазовые диаграммы состояния. — М. : Машиностроение, 1996. — С. 962.
29. ISO 6978-1:2003(E). Natural gas — Determination of mercury. P. 1 : Sampling of mercury by chemisorption on iodine. — Geneva : International Organization for Standardization, 2003. — 24 p.

30. ISO 6978-2:2003(E). Natural gas — Determination of mercury. P. 2 : Sampling of mercury by amalgamation on gold/platinum alloy. — Geneva : International Organization for Standardization, 2003. — 24 p.
31. ASTM D 5954-2006. Standard test method for mercury sampling and measurement in natural gas by atomic absorption spectroscopy. — West Conshohocken : ASTM International, 2006. — 5 p.
32. ASTM D 6350-2003. Standard test method for mercury sampling and analysis in natural gas by atomic fluorescence spectroscopy. — West Conshohocken : ASTM International, 2003. — 6 p.
33. ГОСТ 18954-73. Прибор и пипетки стеклянные для отбора и хранения проб газа. Технические условия. — М. : ИПК «Изд-во стандартов», 2002. — 10 с.
34. ASTM D 6968-03. Standard test method for simultaneous measurement of sulfur compounds and minor hydrocarbons in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and atomic emission detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2003. — 7 p.
35. ASTM D 6228-98. Standard test method for determination of sulfur compounds in natural gas and gaseous fuels by gas chromatography and flame photometric detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2003. — 6 p.
36. ГОСТ 14921-78. Газы углеводородные сжиженные. Методы отбора проб. — М. : Изд-во стандартов, 1978. — 8 с.
37. ГОСТ Р 55609-2013. Отбор проб газового конденсата, сжиженного углеводородного газа и широкой фракции легких углеводородов. Общие требования. — М. : Стандартинформ, 2014. — 31 с.
38. GPA 2174-93. Obtaining liquid hydrocarbon samples for analysis by gas chromatography. — Tulsa, Oklahoma : Gas Processor Association, 1993. — 15 p.
39. ММ 51-00159093-004-02. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы отбора проб. — М. : ИРЦ Газпром, 2002. — 14 с.
40. Петров, Ал. А. Углеводороды нефти. — М. : Наука, 1984. — 264 с.
41. Бекиров, Т. М. Технология обработки газа и конденсата / Т. М. Бекиров, Г. А. Ланчаков. — М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. — 596 с.
42. Технология переработки природного газа и конденсата : справочник / под ред. В. И. Мурина, Н. Н. Кисленко, Ю. В. Суркова. — М. : ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. — Ч. 1. — 517 с.
43. Шингляр, М. Газовая хроматография в практике : пер. со словац. — М. : Химия, 1964. — 195 с.
44. Арыстанбекова, С. А. Комплекс методов физико-химического исследования легкой углеводородной продукции и тяжелых углеводородных газов предприятий ОАО «Газпром» / С. А. Арыстанбекова, А. В. Мамаев, А. А. Гераськина, В. М. Чернышева // Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата : сб. / под ред. Н. Н. Кисленко, С. В. Шурупова. — М. : ООО «ВНИИГАЗ», 2003. — С. 149–154.
45. ГОСТ Р 57975.1-2017. Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии. Ч. 1 : Определение содержания углеводородов C₁–C₈₊ и неорганических газов с использованием пламенно-ионизационного де-

тектора и детектора по теплопроводности. — М. : Стандартинформ, 2018. — 45 с.

46. ГОСТ Р 57851.1-2017. Смесь газоконденсатная. Ч. 1 : Газ сепарации. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии — М. : Стандартинформ, 2017. — 53 с.

47. ГОСТ Р 55598-2013. Попутный нефтяной газ. Критерии классификации. — М. : Стандартинформ, 2014. — 4 с.

48. *Джеффери, П.* Анализ газов методами газовой хроматографии : пер. с англ. / П. Джеффери, П. Киппинг. — М. : Мир, 1976. — 256 с.

49. ISO 6974-1:2000. Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. P. 1 : Guidelines for tailored analysis. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 16 p. Отменен.

50. ISO 6974-2:2001. Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. P. 2 : Measuring-system characteristics and statistics for processing of data. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 29 p. Отменен.

51. ISO 6974-3:2000. Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. P. 3 : Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and hydrocarbons up to C₈ using two packed columns. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 14 p.

52. ISO 6974-4:2000. Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. P. 4 : Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 18 p.

53. ISO 6974-5:2000. Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. P. 5 : Determination of nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₅ and C₆₊ hydrocarbons for a laboratory and on-line process application using three columns. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 20 p. Отменен.

54. ISO 6974-6:2002. Natural gas — Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography. P. 6 : Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C₁ to C₈ hydrocarbons using three capillary columns. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 16 p.

55. ГОСТ 31371.1-2008 (ИСО 6974-1:2000). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 1 : Руководство по проведению анализа. — М. : Стандартинформ, 2009. — 19 с.

56. ГОСТ 31371.2-2008 (ИСО 6974-2:2001). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 2 : Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных. — М. : Стандартинформ, 2009. — 28 с.

57. ГОСТ 31371.3-2008 (ИСО 6974-3:2000). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 3 : Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводо-

родов до C_8 с использованием двух насадочных колонок. — М. : Стандартинформ, 2009. — 16 с.

58. ГОСТ 31371.4-2008 (ИСО 6974-4:2000). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 4 : Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок. — М. : Стандартинформ, 2009. — 16 с.

59. ГОСТ 31371.5-2008 (ИСО 6974-5:2000). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 5 : Определение азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_5 и C_{6+} в лаборатории и при непрерывном контроле с использованием трех колонок. — М. : Стандартинформ, 2009. — 20 с.

60. ГОСТ 31371.6-2008 (ИСО 6974-6:2002). Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 6 : Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов C_1 – C_8 с использованием трех капиллярных колонок. — М. : Стандартинформ, 2009. — 20 с.

61. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7 : Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. — М. : Стандартинформ, 2009. — 27 с.

62. ГОСТ 23781-87. Газы горючие природные. Хроматографический метод определения компонентного состава. — М. : ИПК «Изд-во стандартов», 2002. — 10 с.

63. ISO 6974-1:2012(E). Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography. P. 1 : General guidelines and calculation of composition. — Geneva : International Organization for Standardization, 2012. — 48 p.

64. ISO 6974-2:2012(E). Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography. P. 2 : Uncertainty calculations. — Geneva : International Organization for Standardization, 2012. — 16 p.

65. ISO 6974-5:2014. Natural gas — Determination of composition and associated uncertainty by gas chromatography. P. 5 : Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C_1 to C_5 hydrocarbons and C_{6+} hydrocarbons. — Geneva : International Organization for Standardization, 2014. — 24 p.

66. Мурин, В. И. Газохроматографические методы определения компонентного состава природного газа / В. И. Мурин, Н. Н. Кисленко, С. А. Арыстанбекова, С. В. Крашениников, А. А. Гераськина, И. Н. Жильцов. — М. : ИРЦ «Газпром», 2001. — 59 с.

67. IP-345/80. Determination of composition of associated natural gas — Gas chromatography method. — UK : Institute of Petroleum, 1995. — 5 p.

68. ISO 6975:1997. Natural gas — Extended analysis — Gas-chromatographic method. — Geneva : International Organization for Standardization, 1997. — 24 p.

69. ISO 23874:2006. Natural gas — Gas chromatographic requirements for hydrocarbon dew point calculation. — Geneva : International Organization for Standardization, 2006. — 26 p.

70. ASTM D 1945-03. Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2003. — 17 p.
71. GPA 2177-03. Analysis of natural gas liquid mixtures containing nitrogen and carbon dioxide by gas chromatography. — Tulsa, Oklahoma : Gas Processor Association, 2003. — 18 p.
72. GPA 2261-00. Analysis for natural gas and similar gaseous mixtures by gas chromatography. — Tulsa, Oklahoma : Gas Processor Association, 2000. — 13 p.
73. GPA 2186-02. Method for the extended analysis of hydrocarbon liquid mixtures containing nitrogen and carbon dioxide by temperature programmed gas chromatography. — Tulsa, Oklahoma : Gas Processor Association, 2002. — 20 p.
74. GPA 2286-95 Tentative method of extended analysis for natural gas and similar gaseous mixtures by temperature programmed gas chromatography. — Tulsa, Oklahoma : Gas Processor Association, 1995. — 19 p.
75. ГОСТ Р 57851.2-2017. Смесь газоконденсатная. Ч. 2 : Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии с предварительным разгазированием пробы. — М. : Стандартинформ, 2017. — 66 с.
76. Инструкция по исследованию газоконденсатных залежей с целью определения балансовых и извлекаемых запасов конденсата и других компонентов газа — М. : Недра, 1973. — 39 с.
77. Инструкция по исследованию газоконденсатных месторождений на газоконденсатность — М. : Недра, 1975. — 72 с.
78. Долгушин, Н. В. Исследование природных газоконденсатных систем / Н. В. Долгушин, Ю. М. Корчажкин, В. Г. Подюк, Д. З. Сагитова. — М. ; Ухта : СеверНИПИгаз, 1997. — 179 с.
79. ММ 51-00159093-004-04. Нестабильные жидкие углеводороды. Методы определения компонентно-фракционного состава. — М. : ИРЦ «Газпром», 2003. — 65 с.
80. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — Киев : Наукова думка, 1974. — 984 с.
81. Газовый счетчик TG05-PVC-PVC. Модель TG05/5. Паспорт и инструкция по эксплуатации. — Bochum, Germany : Dr.-Ing. Ritter Apparatenbau GmbH & Co. — 17 с.
82. Колесникова, Л. П. Газовая хроматография в исследованиях природных газов, нефтей и конденсатов. — М. : Недра, 1972. — 135 с.
83. ГОСТ 13379-82. Нефть. Метод определения содержания углеводородов C_1 – C_6 методом газовой хроматографии. — М. : ИПК «Изд-во стандартов», 1982. — 8 с.
84. IP 344/88 (R 2010). Determination of light hydrocarbons in stabilized crude oils — Gas chromatography method. — UK : Institute of Petroleum, 1988. — 4 p. Отменен.
85. ASTM D 2887-06a. Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2006. — 20 p.

86. ISO 3924:2010. Petroleum products — Determination of boiling range distribution — Gas chromatography method. — Geneva : International Organization for Standardization, 2010. — 30 p.

87. ASTM D 2892-05. Standard test method for distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column). — West Conshohocken : ASTM International, 2005. — 32 p.

88. ASTM D 6352-15. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in boiling range from 174°C to 700°C by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2015. — 17 p.

89. ASTM D 7213-15. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates in the boiling range from 100°C to 615°C by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2015. — 16 p.

90. ASTM D 7500-15. Standard test method for determination of boiling range distribution of distillates and lubricating base oils — in boiling range from 100°C to 735°C by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2015. — 19 p.

91. ASTM D 7798-15. Standard test method for boiling range distribution of petroleum distillates with final boiling points up to 538°C by ultra fast gas chromatography (UF GC). — West Conshohocken : ASTM International, 2015. — 16 p.

92. ASTM D 7807-12. Standard test method for determination of boiling range distribution of hydrocarbon and sulfur components of petroleum distillates by gas chromatography and chemiluminescence detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2012. — 14 p.

93. ASTM D 5307-97. Standard test method for boiling range distribution of crude petroleum by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 7 p.

94. ASTM D 7169-11. Standard test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2011. — 17 p.

95. ASTM D 3710-95. Standard test method for boiling range distribution of gasoline and gasoline fractions by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 12 p. (Отменен в 2014 г.).

96. ASTM D 7096-10. Standard test method for determination of the boiling range distribution of gasoline by wide-bore capillary gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2010. — 15 p.

97. СТО Газпром 5.5-2007. Конденсат газовый нестабильный. Методы определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава. — М. : ИРЦ «Газпром», 2007. — 86 с.

98. ГОСТ Р 52714-2007. Бензины автомобильные. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2007. — 28 с.

99. ASTM D 5134-98 (2003). Standard test method for detailed analysis of petroleum naphthas through n-nonane by capillary gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2003. — 11 p.

100. ГОСТ 33902-2016. Нафта. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии — М. : Стандартинформ, 2017. — 22 с.
101. ASTM D 6730-01. Determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100-metre capillary (with precolumn) high-resolution gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2002. — 55 p.
102. ASTM D 6729-04. Standard test method for determination of individual components in spark ignition engine fuels by 100 metre capillary high resolution gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 50 p.
103. ГОСТ Р 56873-2016. Топлива моторные для двигателей с искровым зажиганием. Определение компонентного состава методом газовой хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки длиной 100 м. — М. : Стандартинформ, 2016. — 85 с.
104. ASTM D 3606-04a. Standard test method for determination of benzene and toluene in finished motor and aviation gasoline by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 7 p.
105. ASTM D 5580-02. Standard test method for determination of benzene, toluene, ethylbenzene, *p/m*-xylene, *o*-xylene, C₉ and heavier aromatics, and total aromatics in finished gasoline by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2002. — 10 p.
106. ГОСТ 33901-2016. Бензины автомобильные и авиационные. Определение содержания бензола и толуола методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2017. — 23 с.
107. ГОСТ 33898-2016. Бензины автомобильные. Определение содержания ароматических углеводородов методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2017. — 24 с.
108. GPA 2103-03. Tentative method for analysis of natural gas condensate mixtures containing nitrogen and carbon dioxide by gas chromatography. — Tulsa, Oklahoma : Gas Processor Association, 2003. — 7 p.
109. ГОСТ Р 57851.3-2017. Смесь газоконденсатная. Ч. 3 : Конденсат газовый нестабильный. Определение компонентно-фракционного состава методом газовой хроматографии без предварительного разгазирования пробы. — М. : Стандартинформ, 2017. — 53 с.
110. Изменение № 1 к СТО Газпром 5.5-2007. Конденсат газовый нестабильный. Методы определения компонентно-фракционного и группового углеводородного состава. — М. : ИРЦ Газпром, 2009. — 16 с.
111. ГОСТ 10679-76. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения углеводородного состава. — М. : ИПК «Изд-во стандартов», 2006. — 9 с.
112. ISO 7941:1988. Commercial propane and butane — Analysis by gas chromatography. — Geneva : International Organization for Standardization, 1988. — 15 p.
113. ASTM D 2163-07. Standard test method for determination of hydrocarbons in liquefied petroleum (LP) gases and propane/propene mixtures by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 11 p.

114. ГОСТ Р 56869-2016. Газы углеводородные сжиженные и смеси пропан-пропиленовые. Определение углеводородов газовой хроматографией. — М.: Стандартинформ, 2016. — 16 с.
115. ГОСТ Р 54484-2011. Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава. — М.: Стандартинформ, 2012. — 32 с.
116. ГОСТ 26374-2018. Газ горючий природный. Определение общей серы. — М.: Стандартинформ, 2018. — 27 с.
117. ГОСТ 11382-76. Газы нефтепереработки. Метод определения сероводорода. — М.: Изд-во стандартов, 1977. — 8 с.
118. ASTM D 4468-85. Standard test method for total sulfur in gaseous fuels by hydrogenolysis and rateometric colorimetry. — West Conshohocken : ASTM International, 2006. — 5 p.
119. EN ISO 24260:1994 — IP 243. Petroleum products and hydrocarbons — Determination of sulfur content — Wickbold combustion method. — Brussels : European Committee for Standardization, 2004. — 18 p.
120. ASTM D 3246-05. Standard test method for sulfur in petroleum gas by oxidative microcoulometry. — West Conshohocken : ASTM International, 2005. — 8 p.
121. ASTM D 6667-04. Standard test method for determination of total volatile sulfur in gaseous hydrocarbons and liquefied petroleum gases by ultraviolet fluorescence. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 9 p.
122. ГОСТ Р 56866-2016. Углеводороды газообразные и газы углеводородные сжиженные. Определение общего содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции. — М.: Стандартинформ, 2016. — 18 с.
123. ISO 19739:2004. Natural gas — Determination of sulfur compounds using gas chromatography. — Geneva : International Organization for Standardization, 2005. — 63 p.
124. ГОСТ Р 53367-2009. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом. — М.: Стандартинформ, 2010. — 28 с.
125. Чупин, В. В. Аналитическая оценка национального стандартного метода газохроматографического определения серосодержащих компонентов в природном газе / В. В. Чупин, В. П. Полин // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. — 2012. — № 5. — С. 69–74.
126. СТО Газпром 5.12-2008. Газ горючий природный. Методика определения серосодержащих соединений хроматографическим методом. — М.: ИРЦ «Газпром», 2008. — 21 с.
127. СТО Газпром 5.36-2011. Газ сепарации. Методика определения химического состава. — М.: ИРЦ Газпром, 2011. — 64 с.
128. Гишон, Ж. Количественная газовая хроматография : пер. с фр. Ч. I / Ж. Гишон, К. Л. Гийемен. — М.: Мир, 1991. — 580 с.
129. Бражников, В. В. Детекторы для хроматографии. — М.: Машиностроение, 1992. — 317 с.
130. ГОСТ Р 50802-95. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. — М.: Изд-во стандартов, 1996. — 9 с.

131. ГОСТ 32918-2014. Нефть. Метод определения сероводорода, метил- и этилмеркаптанов. — М. : Стандартинформ, 2016. — 10 с.
132. ГОСТ 33690-2015. Нефть и нефтепродукты. Определение сероводорода, метил- и этилмеркаптанов методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2016. — 9 с.
133. ASTM D 5623-94. Standard test method for sulfur compounds in light petroleum liquids by gas chromatography and sulfur selective detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 6 p.
134. ГОСТ Р 57038-2016. Нефтепродукты жидкие светлые. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии с селективным детектированием серы. — М. : Стандартинформ, 2016. — 14 с.
135. ГОСТ 17323-71. Топливо для двигателей. Метод определения меркаптановой и сероводородной серы потенциометрическим титрованием. — М. : Изд-во стандартов, 1973. — 24 с.
136. ГОСТ Р 56871-2016. Углеводороды жидкие. Определение сероводорода и меркаптановой серы потенциометрическим титрованием. — М. : Стандартинформ, 2016. — 8 с.
137. UOP 163-10. Hydrogen sulfide and mercaptan sulfur in liquid hydrocarbons by potentiometric titration. — UOP LLC : USA, 2010. — 7 p.
138. ГОСТ Р 54389-2011. Конденсат газовый стабильный. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2012. — 16 с.
139. ГОСТ Р 51947-2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. — М. : Изд-во стандартов, 2003. — 9 с.
140. ГОСТ 19121-73. Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе. — М. : Изд-во стандартов, 1974. — 6 с.
141. ASTM D 1266-07. Standard test method for sulfur in petroleum products (lamp method). — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 12 p.
142. ГОСТ Р 51859-2002. Нефтепродукты. Определение серы ламповым методом. — М. : Изд-во стандартов, 2003. — 18 с.
143. ASTM D 3120-06. Standard test method for trace quantities of sulfur in light liquid petroleum hydrocarbons by oxidative microcoulometry. — West Conshohocken : ASTM International, 2006. — 10 p.
144. ASTM D 6920-07. Standard test method for total sulfur in naphthas, distillates, reformulated gasolines, diesels, biodiesels, and motor fuels by oxidative combustion and electrochemical detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 5 p.
145. IP 373-05. Determination of sulfur content of light and middle distillates by oxidative microcoulometry. — UK : Institute of Petroleum, 2005. — 7 p.
146. ISO 16591:2000. Petroleum products — Determination of sulfur content — Oxidative microcoulometry method. — Geneva : International Organization for Standardization, 2000. — 10 p.
147. ASTM D 4045-04. Standard test method for sulfur in petroleum products by hydrogenolysis and rateometric colorimetry. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 5 p.

148. ISO 5275:2003 Petroleum products and hydrocarbon solvents — Detection of thiols and other sulfur species — Doctor test. — Geneva : International Organization for Standardization, 2003. — 5 p.

149. ГОСТ ISO 5275-2017. Нефтепродукты и углеводородные растворители. Определение тиолов и других серосодержащих веществ. Докторская проба. — М. : Стандартинформ, 2017. — 9 с.

150. ГОСТ 13380-81. Нефтепродукты. Метод определения микропримесей серы. — М. : Стандартинформ, 2006. — 11 с.

151. ASTM D 5453-08a. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, spark ignition engine fuel, diesel engine fuel, and engine oil by ultraviolet fluorescence. — West Conshohocken : ASTM International, 2008. — 10 p.

152. EN ISO 20846: 2004. Petroleum products — Determination of sulfur content of automotive fuels — Ultraviolet fluorescence method. — Brussels : European Committee for Standardization, 2004. — 18 p.

153. ГОСТ 34237-2017. Нефтепродукты. Определение общего содержания серы методом ультрафиолетовой флуоресценции. — М. : Стандартинформ, 2018. — 22 с.

154. ГОСТ 34211-2017. Нефтепродукты. Определение серы сжиганием при высокой температуре и детектированием по инфракрасному (IR) излучению или по теплопроводности (TCD). — М. : Стандартинформ, 2017. — 13 с.

155. ASTM D 1552-16. Standard test method for sulfur in petroleum products by high temperature combustion and infrared (IR) detection or thermal conductivity detection (TCD). — West Conshohocken : ASTM International, 2016. — 6 p.

156. ГОСТ Р 50442-92. Нефть и нефтепродукты. Рентгенофлуоресцентный метод определения серы. — М. : Изд-во стандартов, 1992. — 6 с.

157. ASTM D 7212-07. Standard test method for low sulfur in automotive fuels by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a low-background proportional counter. — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 5 p.

158. IP 531-06. Determination of sulfur content of automotive fuels — Low-background proportional counter energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry method. — UK : Institute of Petroleum, 2006. — 7 p.

159. Новиков, Е. А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 3. — С. 27–32.

160. ASTM D 4294-08. Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. — West Conshohocken : ASTM International, 2008. — 8 p.

161. ГОСТ 34239-2017. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом монохроматической энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. — М. : Стандартинформ, 2017. — 12 с.

162. ASTM D 7220-12 (2017). Standard test method for sulfur in automotive, heating, and jet fuels by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. — West Conshohocken : ASTM International, 2017. — 7 p.

163. ГОСТ ISO 14596-2016. Нефтепродукты. Определение содержания серы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны. — М. : Стандартинформ, 2017. — 7 с.

164. ISO 14596:2007. Petroleum products — Determination of sulfur content — Wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. — Geneva : International Organization for Standardization, 2007. — 8 p.
165. ГОСТ 22985-2017. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения сероводорода, меркаптановой серы и серооксида углерода. — М. : Стандартинформ, 2017. — 20 с.
166. ASTM D 1838-16. Standard test method for copper strip corrosion by liquefied petroleum (LP) gases. — West Conshohocken : ASTM International, 2016. — 5 p.
167. ГОСТ Р 57039-2016. Газы углеводородные сжиженные. Определение коррозионного воздействия на медную пластинку. — М. : Стандартинформ, 2016. — 10 с.
168. ISO 8819:1993. Liquefied petroleum gases — Detection of hydrogen sulfide — Lead acetate method. — Geneva : International Organization for Standardization, 1993. — 8 p.
169. ASTM D 2420-07. Standard test method for hydrogen sulfide in liquefied petroleum (LP) gases (lead acetate method). — West Conshohocken : ASTM International, 2007. — 3 p.
170. ГОСТ ISO 8819-2013. Газы углеводородные сжиженные. Обнаружение сероводорода. Метод с применением ацетата свинца. — М. : Стандартинформ, 2014. — 4 с.
171. ГОСТ Р 51104-97. Газы Российского региона углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 1997. — 14 с.
172. ГОСТ 21443-75. Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 1975. — 12 с.
173. ГОСТ 22986-78. Газы углеводородные сжиженные. Метод определения общей серы. — М. : Стандартинформ, 2006. — 9 с.
174. ASTM D 2784-06. Standard test method for sulfur in liquefied petroleum gases (oxy-hydrogen burner or lamp). — West Conshohocken : ASTM International, 2006. — 7 p.
175. ASTM D 7041-04. Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, motor fuels, and oils by online gas chromatography with flame photometric detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 5 p.
176. ГОСТ 33253-2015. Нефтепродукты. Определение общего содержания серы методом газовой хроматографии с пламенно-фотометрическим детектированием. — М. : Стандартинформ, 2016. — 11 с.
177. Гриценко, А. И. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России / А. И. Гриценко, В. А. Истомин, А. Н. Кульков, Р. С. Сулейманов. — М. : Недра, 1999. — 473 с.
178. Бухгалтер, Э. Б. Метанол и его использование в газовой промышленности. — М. : Недра, 1986. — 238 с.
179. Мухина, Т. Н. Пиролиз углеводородного сырья / Т. Н. Мухина, Н. Л. Барабанов, С. Е. Бабаш, В. А. Меньшиков, Г. Л. Аврех. — М. : Химия, 1987. — 240 с.

180. Методика выполнения измерений содержания метанола в газах природных отсепарированных и конденсатах газовых нестабильных фотометрическим методом. — № 3. — НИЛ АК. — Оренбург : ООО «Оренбурггазпром», 2003. — 12 с.
181. ТУ 51-183-83 (с изменениями). Фракция широкая легких углеводов ПО «Оренбурггазавод». — Оренбург : ПО «Оренбурггазавод», 1983. — 13 с.
182. ГОСТ Р 52256-2004. Бензины. Определение МТБЭ, ЭТБЭ, ТАМЭ, ДИПЭ, метанола, этанола и трет-бутанола методом инфракрасной спектроскопии. — М. : ИПК «Изд-во стандартов», 2004. — 12 с.
183. ASTM D 5845-01. Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, methanol, ethanol and tert-butanol in gasoline by infrared spectroscopy. — West Conshohocken : ASTM International, 2002. — 5 p.
184. ASTM D 5986-96 (2001). Determination of oxygenates, benzene, toluene, C₈–C₁₂ aromatics and total aromatics in finished gasoline by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy. — West Conshohocken : ASTM International, 1996. — 14 p.
185. ASTM D 4815-03. Standard test method for determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-amyl alcohol and C₁ to C₄ alcohols in gasoline by gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2003. — 9 p.
186. ASTM D 5599-00. Standard test method for determination of oxygenates in gasoline by gas chromatography and oxygen selective flame ionization detection. — West Conshohocken : ASTM International, 2000. — 7 p.
187. ASTM D 7059-04. Standard test method for determination of methanol in crude oils by multidimensional gas chromatography. — West Conshohocken : ASTM International, 2004. — 15 p.
188. ГОСТ 20448-90. Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 1990. — 8 с.
189. UOP 569-79. Methanol in petroleum distillates and LPG by gas chromatography. — UOP LLC: USA, 1979. — 8 p. (Withdrawn).
190. Гриценко, А. И. Руководство по исследованию скважин / А. И. Гриценко, З. С. Алиев, О. М. Ермилов, В. В. Ремизов, Г. А. Зотов. — М. : Наука, 1995. — 523 с.
191. Р Газпром 2-3.3-303-2009. Руководство по исследованию природных газоконденсатных систем с целью подсчета балансовых и извлекаемых запасов компонентов природного газа, проектирования, анализа и контроля за разработкой месторождений ОАО «Газпром». — М. : ОАО «Газпром», 2009. — 39 с.
192. ГОСТ Р 56539-2015. Проектирование разработки и освоение газовых и газоконденсатных месторождений. Подсчет запасов газа и газового конденсата на основе уравнения материального баланса. Основные технические требования. — М. : Стандартинформ, 2016. — 28 с.
193. ГОСТ Р 57851.4-2017. Смесь газоконденсатная. Ч. 4 : Расчет компонентно-фракционного состава. — М. : Стандартинформ, 2017. — 46 с.

194. *Kinney, I. T.* Skikda LNG plant solving troubles // Oil and Gas J. — 1975. — V. 37. — № 73. — P. 192–193.
195. *Morrison, J.* NAM recovers mercury produced with Dutch natural gas // Oil and Gas J. — 1972. — V. 70. — № 16. — P. 72–73.
196. *Dikenstein, G. Ch.* Zum Auftreten von Quecksilber in Erdgasen tun Beispiel der Rotliegendergaslagerstaetten / G. Ch. Dikenstein, W. W. Gluscho, K. Goldbecher, E. P. Müller, F. Theilig, R. I. Pankina, S. P. Maksimow // Z. angewandte Geologie. — 1973. — Bd. 19. — № 10. — S. 492–494.
197. *McNamara, J. D.* Process effects on activated carbon performance and analytical methods used for low level mercury removal in natural gas applications / J. D. McNamara, N. J. Wagner // Gas Sep. Purif. — 1996. — V. 10. — № 2. — P. 137–140.
198. ГОСТ 28726-90. Газы горючие природные. Метод определения ртути. — М. : Стандартинформ, 2006. — 10 с.
199. ГОСТ 28726.1-2017 (ISO 6978-1:2003). Газ природный. Определение ртути. Ч. 1 : Подготовка пробы путем хемосорбции ртути на йоде. — М. : Стандартинформ, 2018. — 25 с.
200. *Ганеев, А. А.* Атомно-абсорбционный анализ / А. А. Ганеев, С. Е. Шолупов, Ф. Ф. Пупышев, А. А. Большаков, С. Е. Погарев. — СПб. : Лань, 2011. — 303 с.
201. EN 15852:2010. Ambient air quality — Standard method for the determination of total gaseous mercury. — Brussels : European Committee for Standardization, 2010. — 45 p.
202. *Ryzhov, V. V.* Regular variations of the mercury concentration in natural gas // V. V. Ryzhov, N. R. Mashyanov, N. A. Ozerova, S. E. Pogarev // Sci. Total Environment. — 2003. — V. 304. — P. 145–152.
203. *Ryzhov, V.* Direct determination of mercury concentration in natural hydrocarbon gases / V. Ryzhov, S. Sholupov, S. Pogarev, N. Mashyanov // RMZ — Materials and Geoenvironment. — 2004. — V. 51. — № 3. — P. 2015–2018.
204. *Соловьянов, А. А.* Стратегия использования попутного нефтяного газа в Российской Федерации / А. А. Соловьянов, Н. Н. Андреева, В. А. Крюков, К. Г. Лятс. — М. : ЗАО «Редакция газеты „Кворум“», 2008. — 320 с.
205. СТО Газпром 5.6-2007. Конденсат газовый нестабильный. Определение сероводорода и меркаптанов методом газовой хроматографии. — М. : ИРЦ «Газпром», 2007. — 40 с.
206. СТО Газпром 5.7-2007. Конденсат газовый нестабильный. Определение метанола методом газовой хроматографии. — М. : ИРЦ «Газпром», 2007. — 28 с.
207. СТО Газпром 5.41-2011. Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии. — М. : ОАО «Газпром», 2011. — 44 с.
208. ГОСТ Р 56718-2015. Дистилляты и конденсат газовый стабильный. Определение серосодержащих соединений методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2015. — 33 с.

209. СТО Газпром 5.18-2008. Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение метанола методом газовой хроматографии. — М. : ИРЦ «Газпром», 2008. — 27 с.
210. ГОСТ Р 55997-2014. Конденсат газовый стабильный, широкая фракция легких углеводородов, сжиженные углеводородные газы. Определение метанола методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2014. — 16 с.
211. ГОСТ 33012-2014 (ISO 7941:1988). Пропан и бутан товарные. Определение углеводородного состава методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2016. — 36 с.
212. ГОСТ Р 56720-2015. Нефтепродукты и конденсат газовый стабильный. Определение фракционного состава методом газовой хроматографии. — М. : Стандартинформ, 2016. — 23 с.
213. *Назаров, В. Н.* Основы метрологии и технического регулирования : учеб. пособие / В. Н. Назаров, М. А. Карабегов, Р. К. Мамедов. — СПб. : СПбГУ ИТМО, 2008. — 110 с.
214. ГОСТ Р 1.1-2013. Стандартизация в Российской Федерации. Технические комитеты по стандартизации. Правила создания и деятельности. — М. : Стандартинформ, 2014. — 23 с. (Отменен).
215. ГОСТ Р 1.2-2016. Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила разработки, утверждения, обновления, внесения поправок, приостановки действия и отмены. — М. : Стандартинформ, 2016. — 31 с.
216. Технический регламент. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту : утв. Постановлением Правительства Российской Федерации № 118 от 27.02.2008. — [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/92858/> (дата обращения — 12.12.2018).
217. ГОСТ Р 51858-2002. Нефть. Общие технические условия. — М. : Стандартинформ, 2006. — 12 с.
218. Технический регламент ТР ТС 013/2011. О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту : утв. решением комиссии Таможенного союза № 826 от 18.10.2011. — 22 с.
219. СТО Газпром 5.11-2008. Конденсат газовый нестабильный. Общие технические условия. — М. : ИРЦ «Газпром», 2008. — 30 с.
220. СТО Газпром 5.46-2013. Обеспечение единства измерений. Локальные поверочные схемы для средств измерений содержания компонентов в конденсате газовом нестабильном. — М. : ОАО «Газпром», 2013. — 15 с.
221. СТО Газпром 5.49-2014. Конденсат газовый стабильный, дистиляты. Методика определения фракционного состава методом газовой хроматографии. — М. : ОАО «Газпром», 2014. — 44 с.
222. ГОСТ Р 8.819-2013. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Государственная поверочная схема для средств измерений,

используемых при определении компонентного состава газового конденсата ФГУП «ВНИИМ». — М. : Стандартинформ, 2014. — 11 с.

223. ГОСТ Р 52087-2003. Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2006. — 12 с.

224. Детекторы // ЗАО СКБ «Хроматэк». — [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://chromatec.ru/products/main/units/detektors/> (дата обращения — 12.12.2018).

225. Руководство по газовой хроматографии / под ред. Э. Лейбница, Х. Г. Штруппе. — М. : Мир, 1969. — 503 с.

226. *Halasz, I.* Quantitative gas chromatographic analysis of hydrocarbons with capillary column and flame ionization detector / I. Halasz, W. Schneider // *Anal. Chem.* — 1961. — V. 33. — P. 978–982.

227. *Гольберт, К. А.* Курс газовой хроматографии / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. — М. : Химия, 1974. — 375 с.

228. *Desty, D. H.* An examination of the flame ionization detector using a diffusion dilution apparatus / D. H. Desty, C. J. Geach, A. Goldup // *Gas Chromatography 1960* / ed. R. P. W. Scott. — London : Butterworths, 1960. — P. 46–64.

229. Каталог эталонных материалов ВНИИМ // ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». — [Электронный ресурс] Режим доступа : <http://catalog.vniim.ru/download.html> (дата обращения — 13.12.2018).

230. *Касперович, А. Г.* Исследования коэффициентов чувствительности в процессе хроматографического анализа углеводородных смесей с целью повышения точности определения компонентно-фракционных составов сырья газоконденсатных месторождений / А. Г. Касперович, Ю. В. Мамонтова, Т. А. Огибалова // *Вести газовой науки : науч.-техн. сб.* — Московская обл. : ООО «Газпром ВНИИГАЗ», 2017. — № 2. — С. 39–47.

231. ASTM D 2224-78 (1983). Method of test for mean molecular weight of mineral insulating oils by the cryoscopic method. — West Conshohocken : ASTM International, 1983. — 3 p. (Withdrawn).

232. МВИ 12897202.03.99. Конденсат, нефть, нефтепродукты. Методика выполнения измерения молекулярной массы. — Ухта : ООО «ВНИИГАЗ», филиал «Севернипигаз», 1999. — 7 с.

233. *Арыстанбекова, С. А.* Определение компонентно-фракционного состава жидких углеводородных образцов / С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский // *Газовая промышленность.* — 2014. — № 2. — С. 54–59.

234. ГОСТ Р 54291-2010. Нефть сырая. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по диапазону температур кипения. — М. : Стандартинформ, 2011. — 15 с.

235. *Арыстанбекова, С. А.* Сравнительная характеристика единиц концентрации применительно к стандартным образцам для газохроматографического анализа углеводородных проб / С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский // *Стандартные образцы.* — 2014. — № 4. — С. 5–9.

236. *Шаталов, К. В.* Анализ обеспеченности государственными стандартными образцами состава и свойств нефти и нефтепродуктов // *Заводская лаборатория.* — 2015. — Т. 81. — № 6. — С. 71–76.

237. Мешков, А. В. Особенности анализа состава сжиженных углеводородных газов. Разработка стандартных образцов сжиженных углеводородных газов в баллонах постоянного давления / А. В. Мешков, Е. В. Осипов // Стандартные образцы. — 2014. — № 1. — С. 62–65.

238. ГОСТ Р 8.563-2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. — М. : Стандартинформ, 2011. — 19 с.

239. Нефтегазопромысловая геология : терминологический справочник / под ред. М. М. Ивановой. — М. : АО «ТВАНТ», 1994. — 280 с.

240. Сакодынский, К. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии / К. И. Сакодынский, Л. И. Панина. — М. : Наука, 1977. — 165 с.

241. Р Газпром 5.9-2010. Газ нефтяной попутный, газ выветривания. Методы определения химического состава. — М. : ОАО «Газпром», 2010. — 40 с.

242. ГОСТ 31369-2008. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава. — М. : Стандартинформ, 2009. — 58 с.

243. ГОСТ 17310-2002. Газы. Пикнометрический метод определения плотности. — М. : Изд-во стандартов, 2003. — 16 с.

244. ГОСТ Р 57975.2-2017. Газ нефтяной попутный. Определение состава методом газовой хроматографии. Ч. 2 : Определение серосодержащих соединений с использованием пламенно-фотометрического детектора — М. : Стандартинформ, 2018. — 31 с.

245. ТУ 51-288-2001. Конденсат газовый нестабильный Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения. — Оренбург : ООО «Оренбурггазпром», 2001. — 21 с.

246. Арыстанбекова, С. А. Унифицированный газохроматографический метод определения метанола в природном газе и продуктах его переработки / С. А. Арыстанбекова, С. В. Крашенников, В. И. Мурин, Н. Н. Кисленко, А. А. Гераскина, В. А. Ставицкий // Сборник НТС. Сер. «Газификация. Природный газ в качестве моторного топлива. Подготовка, переработка и использование газа». — М. : ООО «ИРЦ Газпром», 2002. — № 3. — С. 12–20.

247. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. — М. : Изд-во стандартов, 1985. — 36 с.

248. Методика определения компонентно-фракционного состава нестабильного конденсата применительно к Астраханскому ГКМ. — М. : ООО «ВНИИГАЗ», 2004. — 70 с.

249. Изменение № 1 к СТО Газпром 5.11-2008. Конденсат газовый нестабильный. Общие технические условия. — М. : ИРЦ «Газпром», 2017. — 12 с.

250. СТП 36-87. Хроматографический метод определения содержания легких углеводородов и расчет плотности нестабильного конденсата. — Новый Уренгой : ООО «Уренгойгазпром», 1987. — 19 с.

251. СТО Газпром 5.1-2005. Методика определения физико-химических характеристик нестабильных жидких углеводородов. Расчет плотности и объемных свойств. — М. : ИРЦ «Газпром», 2005. — 66 с.

252. ГОСТ 11011-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения фракционного состава в аппарате АРН-2. — М. : Изд-во стандартов, 1985. — 23 с.

253. ASTM D 1298-99 (2005). Standard test method for density, relative density (specific gravity), or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. — West Conshohocken : ASTM International, 2005. — 6 p.

254. *Арыстанбекова, С. А.* Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по содержанию метанола в продуктах переработки природного газа / С. А. Арыстанбекова, А. В. Мамаев, А. А. Гераськина [и др.] // Научно-технический прогресс в технологии переработки природного газа и конденсата : сб. / под ред. Н. Н. Кисленко, С. В. Шурупова. — М. : ООО «ВНИИГАЗ», 2003. — С. 144–148.

255. *Истомин, В. А.* Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа // В. А. Истомин, В. Г. Квон. — М. : ИРЦ Газпром, 2004. — 506 с.

256. http://www.fcep.enscm.fr/CEP_TEP%20device%20developments.pdf (дата обращения — 09.02.2015).

257. *Noctor, T.* Instrumentation: pumps, injectors and column design // High performance liquid chromatography, Fundamental principles and practice / ed. W. J. Lough, I. W. Wainer. — London : Blackie Academic & Professional, 1995. — P. 97–113.

258. USA Pat. 5150601. Fluid sampling for gas chromatograph with modified sampling valve / D. J. Backlund, D. S. Brink, D. L. Simeroth, R. S. Willis. Заявл. September 29, 1992.

259. USA Pat. 5277073. Constant pressure-loaded shaft seal / O. C. Everitt, F. A. Ruiz. Заявл. January 11, 1994.

260. *Мазепа, Е. А.* Экспрессное определение серосодержащих соединений в жидких углеводородных пробах, находящихся под высоким давлением, методом газовой хроматографии / Е. А. Мазепа, С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. — 2013. — № 1. — С. 35–42.

261. http://www.vici.com/vval/vval_gc.php (дата обращения — 11.10.2018).

262. *Чупин, В. В.* Методические аспекты развития и применения газохроматографических методов определения компонентного состава сжиженных углеводородных газов / В. В. Чупин, И. Н. Жильцов, А. А. Макинский // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. — 2011. — № 5. — С. 54–57.

263. *Firor, R. L.* High-pressure liquid injection device for the Agilent 7890A and 6890 series gas chromatographs / R. L. Firor, N. Zou // USA : Agilent Technologies, 2008. — 13 p.

264. http://www.vici.com/cval/cval_uhplc.php (дата обращения — 11.10.2018).

265. <http://www.vici.com/syr/high-press.php> (дата обращения — 11.10.2018).

266. <http://www.vici.com/uplc/spss40.php> (дата обращения — 11.10.2018).

267. *Guilbot, P.* Rapid on-line sampler-injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis / P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon // Analisis. — 2000. — V. 28. — № 5. — P. 426–431.

268. *Luong, J.* Innovations in high-pressure liquid injection technique for gas chromatography: Pressurized liquid injection system / J. Luong, R. Gras, R. Tymko // *J. Chromatogr. Sci.* — 2003. — V. 41. — № 10. — P. 550–559.

269. ТУ 51-05751745-01-94. Смесь нефтегазоконденсатная дезанизированная северных месторождений Тюменской области. Технические условия. — Новый Уренгой : РАО «Газпром», Производственное объединение «Уренгой-газпром», 1994. — 15 с.

270. <https://www.chem.agilent.com/cag/cabu/pdf/c530.pdf> (дата обращения — 10.10.2018).

271. МИ 2590-2008. Методическая инструкция ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные материалы. Каталог 2008-2009. — СПб. : ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2008. — 107 с.

272. Пат. 2426112 РФ, МПК G01N 30/02. Способ газохроматографического определения серосодержащих соединений в углеводородных продуктах и устройство для его осуществления / С. А. Арыстанбекова, А. Б. Волынский, М. С. Лапина, В. С. Устюгов, А. И. Алмаметов, В. В. Смирнов, И. А. Прудников (Россия). № 2010120954/28. Заявл. 24.05.2010. Оpubл. 10.08.2011. Бюл. № 22.

273. *Гриценко, А. И.* Научные основы прогноза фазового поведения пластовых газоконденсатных систем / А. И. Гриценко, И. А. Гриценко, В. В. Юшкин, Т. Д. Островская. — М. : Недра, 1995. — 432 с.

274. *Лапшин, В. И.* Проблемы термодинамических исследований пластовых газожидкостных систем. Современное состояние / В. И. Лапшин, В. М. Троицкий // *Аналитик-2009* : сб. науч. тр. — М. : ООО «Газпром ВНИИ-ГАЗ», 2010. — С. 314–325.

275. *Киреева, Л. Н.* Характеристика состояния и состава углеводородных газожидкостных систем с использованием расчетных фазовых диаграмм / Л. Н. Киреева, В. В. Кушников // *Геология нефти и газа.* — 1993. — № 1. — С. 15–21.

276. *Гуревич, Г. Р.* Справочное пособие по расчету фазового состояния и свойств газоконденсатных смесей / Г. Р. Гуревич, А. И. Брусиловский. — М. : Недра, 1984. — 264 с.

277. *Вяхирев, Р. И.* Разработка и эксплуатация газовых месторождений / Р. И. Вяхирев, А. И. Гриценко, Р. М. Тер-Саркисов. — М. : Недра, 2002. — 880 с.

278. *Смирнов, В. В.* Определение полного состава сжиженных газов / В. В. Смирнов, И. А. Прудников, Р. М. Тер-Саркисов [и др.] // *Газовая промышленность.* — 2005. — № 2. — С. 65–67.

279. Технический регламент ТР ЕАЭС 036/2016. Требования к сжиженным углеводородным газам для использования их в качестве топлива : утв. решением Совета Евразийской экономической комиссии № 68 от 09.08.2016. — 19 с.

280. Перечень стандартов, содержащих правила и методы исследований (испытаний) и измерений, в том числе правила отбора образцов, необходимые для применения и исполнения требований технического регламента Евразийского экономического союза «Требования к сжиженным углеводородным газам для использования их в качестве топлива» (ТР ЕАЭС 036/2016) и осуществле-

ния оценки соответствия объектов технического регулирования : утв. решением Коллегии Евразийской экономической комиссии № 26 от 28.02.2017. — 4 с.

281. ГОСТ 27578-87. Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. Технические условия. — М. : Изд-во стандартов, 2004. — 10 с.

282. ISO 6251:1996. Liquefied petroleum gases — Corrosiveness to copper — Copper strip test. — Geneva : International Organization for Standardization, 1996. — 12 p.

283. BS EN 589-2008. Automotive fuels. LPG. Requirements and test methods. — London : British Standards Institution, 2008. — 14 p.

284. ГОСТ EN 589-2014. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Газы углеводородные сжиженные. Технические требования и методы испытаний. — Минск : Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2014. — 12 с.

285. ГОСТ 28656-90. Газы углеводородные сжиженные. Расчетный метод определения плотности и давления насыщенных паров. — М. : Стандартинформ, 2006. — 10 с.

286. Вильданов, А. Ф. Очистка сжиженных углеводородных газов от сернистых соединений / А. Ф. Вильданов, Н. Г. Бажирова, Ф. А. Коробков [и др.] // Технологии нефти и газа. — 2011. — № 2. — С. 15–20.

287. Rhinesmith, R. B. Carbonyl sulfide (COS) removal from propane / R. B. Rhinesmith, P. J. Archer, S. J. Watson // GPA Research. — 2001. — № 991. — 53 p.

288. Мановян, А. К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. — М. : Химия, 2001. — 568 с.

289. ГОСТ 2177-99 (ИСО 3405-88). Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава. — М. : Стандартинформ, 2006. — 25 с.

290. EN ISO 3405:2000. Petroleum products — Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure. — Brussels : European Committee for Standardization, 2000. — 36 p.

291. ГОСТ Р ЕН ИСО 3405-2007. Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении. — М. : Стандартинформ, 2008. — 31 с.

292. ASTM D 86-12. Standard test method for distillation of petroleum products at atmospheric pressure. — West Conshohocken : ASTM International, 2012. — 28 p.

293. Новиков, Е. А. Определение серы в нефтепродуктах. Обзор аналитических методов // Мир нефтепродуктов. — 2008. — № 1. — С. 28–33.

294. Nadkarni, R. A. K. Determination of sulfur in petroleum products and lubricants: A critical review of test performance // Amer. Lab. — 2000. — V. 32. — № 1. — P. 16–25.

295. Большаков, Г. Ф. Сераорганические соединения нефти. — М. : Наука, 1984. — 120 с.

296. Ляпина, Н. К. Современное состояние проблемы исследования сераорганических соединений нефтей // Успехи химии. — 1982. — Т. 51. — № 2. — С. 332–354.

297. *Olufsen, B. S.* Long-range transfer of polycyclic aromatic hydrocarbons / B. S. Olufsen, A. Bjorseth // *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons* / ed. A. Bjorseth. — N. Y. : Marcel Dekker, 1983. — V. 1. — P. 183–255.
298. *Knudsen, K. G.* Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel / K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe // *Applied Catalysis A : General*. — 1999. — V. 189. — № 2. — P. 205–215.
299. *Радченко, Е. Д.* Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов / Е. Д. Радченко, Б. Г. Нефедов, Р. Р. Алиев. — М. : Химия, 1987. — 224 с.
300. *Topsøe, H.* Hydrotreating catalysis / H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Masoeth // *Catalysis — Science and Technology* / J. R. Anderson, M. Boudart (eds.). V. 11. — Berlin : Springer, 1996. — P. 1–95.
301. *Beens, J.* The characterization and quantitation of sulfur-containing compounds in (heavy) middle distillates by LC-GC-FID-SCD / J. Beens, R. Tijssen // *J. High Resol. Chromatogr.* — 1997. — V. 20. — P. 131–137.
302. *Арыстанбекова, С. А.* Определение индивидуальных серосодержащих соединений в жидком углеводородном сырье и продуктах его переработки методом газовой хроматографии / С. А. Арыстанбекова, М. С. Лапина, А. Б. Волынский // *Журнал аналит. химии*. — 2017. — Т. 72. — № 5. — С. 399–416.
303. *Andersson, J. T.* Gas chromatographic retention indices for all C₁- and C₂-alkylated benzothiophenes and their dioxides on three different stationary phases // *J. Chromatogr.* — 1986. — V. 354. — № 1. — P. 83–98.
304. *Andersson, J. T.* Polycyclic aromatic sulfur heterocycles. IV Determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector / J. T. Andersson, B. Schmid // *J. Chromatogr. A*. — 1995. — V. 693. — № 2. — P. 325–338.
305. *Ruiz-Guerrero, R.* Comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with sulfur-chemiluminescence detector to standard methods for speciation of sulfur-containing compounds in middle distillates / R. Ruiz-Guerrero, C. Vendevre, D. Thiébaud, F. Bertoncini, D. Espinat // *J. Chromatogr. Sci.* — 2006. — V. 44. — № 9. — P. 566–573.
306. *Liang, F.* Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection / F. Liang, M. Lu, M. E. Birch, T. C. Keener, Z. Liu // *J. Chromatogr. A*. — 2006. — V. 1114. — № 1. — P. 145–153.
307. *Link, D. D.* The distribution of sulfur compounds in hydrotreated jet fuels: Implications for obtaining low-sulfur petroleum fractions / D. D. Link, P. Zandhuis // *Fuel*. — 2006. — V. 85. — № 4. — P. 451–455.
308. *Lopez-Garcia, C.* Analysis of aromatic sulfur compounds in gas oils using GC with sulfur chemiluminescence detection and high-resolution MS / C. Lopez-Garcia, M. Becchi, M. F. Grenier-Loustalot, O. Paisse, R. Szymansky // *Anal. Chem.* — 2002. — V. 74. — № 15. — P. 3849–3857.
309. *Hua, R.* Determination of sulfur-containing compounds in diesel oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with a sulfur chemilumines-

cence detector / R. Hua, Y. Li, W. Liu, J. Zheng, H. Wei, J. Wang, X. Lu, H. Kong, G. Xu // J. Chromatogr. A. — 2003. — V. 1019. — № 1–2. — P. 101–109.

310. *Andari, M. K.* Sulfur compound type distribution in naphtha and gas oil fractions of Kuwaiti crude / M. K. Andari, H. Behbehani, A. Stanislaus // Fuel Sci. Technol. Int. — 1996. — V. 14. — № 7. — P. 939–961.

311. *Shearer, R. L.* Simultaneous measurement of hydrocarbons and sulfur compounds using flame ionization and sulfur chemiluminescence detection for sulfur simulated distillation / R. L. Shearer, L. M. Meyer // J. High Resol. Chromatogr. — 1999. — V. 22. — № 7. — P. 386–390.

312. *Behbehani, H.* Determination of organic sulfur compound types in vacuum gas oils using GC-FID-SCD method / H. Behbehani, M. K. Andari // Petrol. Sci. Technol. — 2000. — V. 18. — № 1–2. — P. 51–61.

313. *Hua, R.* Analysis of sulfur-containing compounds in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography with sulfur chemiluminescence detection / R. Hua, J. Wang, H. Kong, X. Lu, G. Xu // J. High Resol. Chromatogr. — 2004. — V. 27. — № 9. — P. 691–698.

314. *Wang, F. C.-Y.* Speciation of sulfur-containing compounds in diesel by comprehensive two-dimensional gas chromatography / F. C.-Y. Wang, W. K. Robbins, F. P. Di Sanzo, F. C. McElroy // J. Chromatogr. Sci. — 2003. — V. 41. — № 10. — P. 519–523.

315. *Ávila, B. M. F.* Speciation of organic sulfur compounds using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry: A powerful tool for petroleum refining / B. M. F. Ávila, V. B. Pereira, A. O. Gomes [et al.] // Fuel. — 2014. — V. 126. — № 1. — P. 188–193.

316. *Bender, A. O.* Determination of sulphur compounds in Iraqi natural gasoline / A. O. Bender, T. M. Sarkissian, A. M. Allawi // Fuel. — 1989. — V. 68. — № 5. — P. 607–609.

317. *Mitrevski, B.* Evaluation of comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame photometric detection: Potential application for sulfur speciation in shale oil / B. Mitrevski, M. W. Amer, A. L. Chaffee, P. J. Marriott // Anal. Chim. Acta. — 2013. — V. 803. — № 1. — P. 174–180.

318. ASTM D 4052-96 (2002). Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter. — West Conshohocken : ASTM International, 1996. — 5 p.

319. ASTM D 5002-99. Standard test method for density and relative density of crude oils by digital density analyzer. — West Conshohocken : ASTM International, 1999. — 5 p.

320. *Канделаки, Т. Л.* Нефтехимия, нефте- и газопереработка в Российской Федерации : в 3 т. Т. 3 / Т. Л. Канделаки, О. В. Розова, С. А. Мельникова, А. Н. Царев. — М. : ООО ИнфоТЭК-КОНСАЛТ, 2010. — 261 с.

321. Р Газпром 5.16-2012. Природный газ. Методика определения ртути методом атомно-абсорбционной спектроскопии (холодного пара). — М. : ОАО «Газпром», 2012. — 38 с.

322. ГОСТ 28726.2-2018. Природный газ. Определение ртути. Ч. 2 : Подготовка пробы путем амальгамирования сплава золото/платина. — М. : Стандартинформ, 2018. — 34 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Сокращения	5
Глава 1. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ.	7
1.1. Терминология сырья газоконденсатных месторождений — настоящее положение	9
1.1.1. Основные документы по терминологии газоконденсатных исследований	9
1.1.2. Пластовый газ.	11
1.1.3. Нестабильный газовый конденсат.	12
1.2. Отбор и хранение проб углеводородного сырья и продукции.	14
1.2.1. Требования к пробоотборникам	14
1.2.2. Процедура отбора проб	17
1.3. Определение углеводородного состава сырья и продукции	20
1.3.1. Определение химического состава газа сепарации и ПНГ	21
1.3.2. Определение химического состава нестабильного газового конденсата	34
1.3.3. Определение состава широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газов.	57
1.4. Определение серосодержащих соединений	60
1.4.1. Определение серосодержащих соединений в газообразных углеводородных пробах.	61
1.4.2. Определение серосодержащих соединений в нестабильном газовом конденсате с предварительным разгазированием пробы	65
1.4.3. Методы определения серосодержащих соединений в сжиженных углеводородных газах и широкой фракции легких углеводородов.	71
1.5. Определение метанола	74
1.5.1. Определение метанола в газообразных углеводородных пробах	75
1.5.2. Определение метанола в нестабильном газовом конденсате с предварительным разгазированием пробы	76
1.5.3. Определение метанола в сжиженных углеводородных газах и широкой фракции легких углеводородов.	79
1.6. Расчет состава пластового газа.	81
1.6.1. Определение химического состава газа сепарации и нестабильного газового конденсата.	82
1.6.2. Расчет состава пластового газа применительно к оценке запасов.	83
1.7. Определение ртути в природном газе.	84
Резюме к главе 1.	90
Глава 2. ГРАДУИРОВКА В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ — АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ.	93
2.1. Единицы выражения концентрации компонентов	97
2.1.1. Метод внутренней нормализации	97
2.1.2. Правило аддитивности	102
2.1.3. Средняя молярная масса образца	103
2.2. Стандартные образцы.	105

Глава 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА И ГАЗА СЕПАРАЦИИ	107
3.1. Определение углеводородов $C_1-C_{8+В}$ и неорганических газов	107
3.1.1. Оптимизация экспериментальных условий газохроматографического анализа	107
3.1.2. Расчет концентрации определяемых компонентов	112
3.1.3. Сравнение результатов определения сероводорода в газе сепарации, полученных методом газовой хроматографии и методом йодометрического титрования	113
3.2. Определение примесей серосодержащих соединений	113
3.2.1. Оптимизация условий газохроматографического определения серосодержащих соединений	113
3.2.2. Проведение газохроматографического анализа и расчет концентраций серосодержащих соединений	119
3.2.3. Влияние материала пробоотборника на результаты определения серосодержащих соединений в пробах ПНГ	126
3.2.4. Результаты определения серосодержащих соединений в пробах газа сепарации и попутного нефтяного газа	132
Глава 4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ РАЗГАЗИРОВАНИЕМ ПРОБЫ ...	136
4.1. Разгазирование проб нестабильного газового конденсата	137
4.2. Определение состава газа дегазации	138
4.2.1. Определение углеводородов $C_1-C_{8+В}$ и неорганических газов	138
4.2.2. Определение примесей индивидуальных серосодержащих соединений	142
4.2.3. Определение метанола	145
4.3. Определение компонентно-фракционного состава дегазированного конденсата	149
4.3.1. Определение легких углеводородов C_1-C_5	149
4.3.2. Определение углеводородов от C_6 до C_{44}	150
4.3.3. Определение серосодержащих соединений в дегазированном конденсате	157
4.3.4. Определение метанола в дегазированном конденсате	162
4.4. Расчет состава нестабильного газового конденсата	163
4.4.1. Расчет компонентно-группового и компонентно-фракционного состава нестабильного газового конденсата	163
4.4.2. Расчет содержания ССС в пробах нестабильного газового конденсата	166
4.4.3. Расчет содержания метанола в пробах нестабильного газового конденсата	170
4.5. Определение детального химического состава проб нестабильного газового конденсата — практические приложения	172
4.5.1. Совершенствование нормативной базы	172
4.5.2. Проведение балансовых расчетов и расчетно-учетных операций	174
4.5.3. Исследование распределения метанола в технологических потоках	182
Глава 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НЕСТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО РАЗГАЗИРОВАНИЯ ПРОБЫ (ПУТЕМ ВВОДА ПРОБЫ В ХРОМАТОГРАФ ПОД ДАВЛЕНИЕМ)	184
5.1. Дозаторы для прямой подачи проб под высоким давлением	184
5.2. Конфигурации газовых хроматографов для анализа проб нестабильного газового конденсата под высоким давлением	193
5.2.1. Блок-схема анализатора для определения компонентно-фракционного углеводородного состава	193
5.2.2. Блок-схема анализатора и оптимизация условий определения серосодержащих соединений в нестабильном газовом конденсате с вводом пробы под давлением	195
5.3. Прямая подача пробы нестабильного газового конденсата в газовый хроматограф под давлением	201

5.4. Градуировка хроматографа и условия проведения анализа	203
5.4.1. Градуировка и условия анализа по компонентам, определяемым с помощью детектора по теплопроводности и пламенно-ионизационного детектора	203
5.4.2. Градуировка и условия определения серосодержащих соединений	207
5.5. Результаты определения углеводородного состава бессернистого нестабильного газового конденсата.	208
5.6. Определение серосодержащих соединений в нестабильном газовом конденсате	215
5.6.1. Сравнение двух подходов к определению серосодержащих соединений в пробах НГК.	215
5.6.2. Результаты определения серосодержащих соединений в пробах нестабильного газового конденсата.	216
5.6.3. Определение компонентно-фракционного состава проб серосодержащего нестабильного газового конденсата.	217
Глава 6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТНО-ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ПЛАСТОВОГО ГАЗА — НОВЫЕ ПОДХОДЫ	221
6.1. Расчет компонентного и группового углеводородного состава C_n пластового газа	222
6.2. Расчет компонентно-фракционного состава пластового газа	231
6.3. Апробация разработанного комплекса методов	233
6.4. Детальный состав пластового газа в газоконденсатных исследованиях	235
Глава 7. Определение состава легких углеводородных фракций	237
7.1. Определение углеводородного состава сжиженных углеводородных газов и широкой фракции легких углеводородов.	237
7.1.1. Условия выполнения хроматографического анализа	237
7.1.2. Результаты определения углеводородного состава сжиженных углеводородных газов и широкой фракции легких углеводородов.	242
7.2. Определение серосодержащих соединений в легких углеводородных фракциях	244
7.2.1. Унификация российской и международной нормативной базы по оценке качества жидкой углеводородной продукции.	244
7.2.2. Определение серосодержащих соединений в широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газов	246
7.3. Определение метанола в легких углеводородных фракциях	259
7.3.1. Отбор проб СУГ, ШФЛУ	259
7.3.2. Экстракция метанола водой из проб СУГ и ШФЛУ под давлением	259
7.3.3. Определение метанола в экстрактах	260
7.3.4. Результаты определения метанола в пробах широкой фракции легких углеводородов и сжиженных углеводородных газов	261
Глава 8. Определение состава дистиллятов и стабильного газового конденсата	263
8.1. Определение углеводородного состава дистиллятов и стабильного газового конденсата.	263
8.1.1. Определение фракционного состава углеводородных продуктов методом физической разгонки	264
8.1.2. Определение фракционного состава дистиллятов и СГК методом газовой хроматографии	267
8.2. Определение серосодержащих соединений в дистиллятах и стабильном газовом конденсате.	275
8.2.1. Актуальность проблемы.	275
8.2.2. Краткий литературный обзор	281
8.2.3. Методики газохроматографического определения серосодержащих соединений.	283
8.2.4. Результаты определения серосодержащих соединений в пробах углеводородной продукции	289
8.3. Определение метанола в стабильном газовом конденсате	297

Глава 9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РТУТИ В ПРИРОДНОМ ГАЗЕ	301
9.1. Определение ртути в природном газе с ее предварительным концентрированием	301
9.2. Результаты определения ртути в природном газе	305
9.2.1. Определение ртути в товарном природном газе	305
9.2.2. Определение ртути в газовых потоках Уренгойского завода по подготовке конденсата к транспорту	306
9.2.3. Определение ртути в газовых потоках Сосногорского газоперерабатывающего завода	308
9.2.4. ООО «Ставролен»	310
ЛИТЕРАТУРА	314

*Сауле Абдыхановна АРЫСТАНБЕКОВА,
Мария Сергеевна ЛАПИНА,
Анатолий Борисович ВОЛЫНСКИЙ*
**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ
И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ**

М о н о г р а ф и я

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Подготовка макета *Е. Е. Егорова*
Корректор *Т. А. Кошелева*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д.1, лит. А.
Тел.: (812) 336-25-09, 412-92-72.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 16.01.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 27,63. Тираж 100 экз.

Заказ № 119-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские технологии»
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.