

# АНАЛИЗ ФАКТОРОВ И ВАРИАНТОВ ГРАДУИРОВКИ ХРОМАТОГРАФОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТНО- ФРАКЦИОННЫХ СОСТАВОВ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В МОЛЯРНЫХ И МАССОВЫХ ЕДИНИЦАХ

Касперович А.Г., ООО «Газпром переработка»

**Компонентно-фракционный состав (КФС)** –  
*важнейшая и достаточно затратная информация*  
для моделирования технологических процессов и  
выполнения плановых, прогнозных, аналитических и  
проектных расчетов

Для достижения приемлемой точности расчетов и  
«окупаемости» аналитических затрат необходимо  
обеспечение достоверности определений

**Сравнение результатов определений КФС в различных лабораториях выявляют существенные расхождения, особенно в высококипящей (свыше 300°С) части состава**

**Причины: различие методик  
(СТО Газпром 5.5 методы А и Б, СТО ТНГГ 02-04-2009)  
и способов их реализации**

**С 2008 года расхождения значительно сократились, но сохраняются на ощутимом уровне**

***Главная проблема – отсутствие в НД обязательных средств контроля и обеспечения достоверности определений***

**Разрабатываемый ГОСТ Р по определению КФС ГКС  
впервые в отечественной (и мировой!?) практике  
включает обязательные процедуры градуировки  
хроматографов**

**Назначение процедуры градуировок –  
контроль и обеспечение достоверности  
определений КФС газа и ЖУ**

**Процедуры проведения и использования градуировок  
имеют нюансы, требующие анализа и обсуждения**

## Постоянство числа молей газа на единицу объема обеспечивает возможность абсолютной градуировки по молярным долям

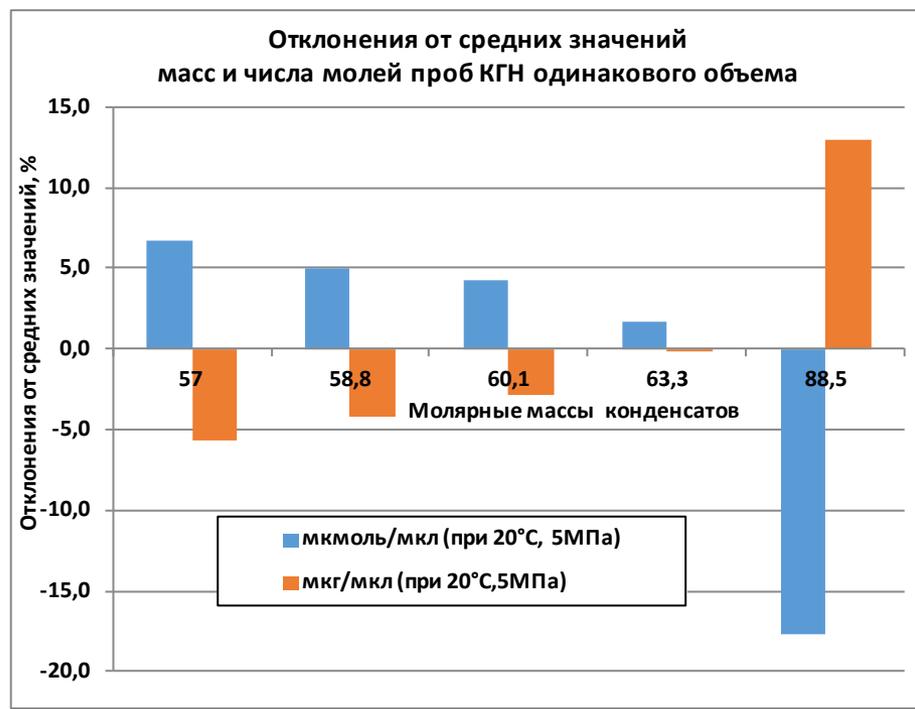
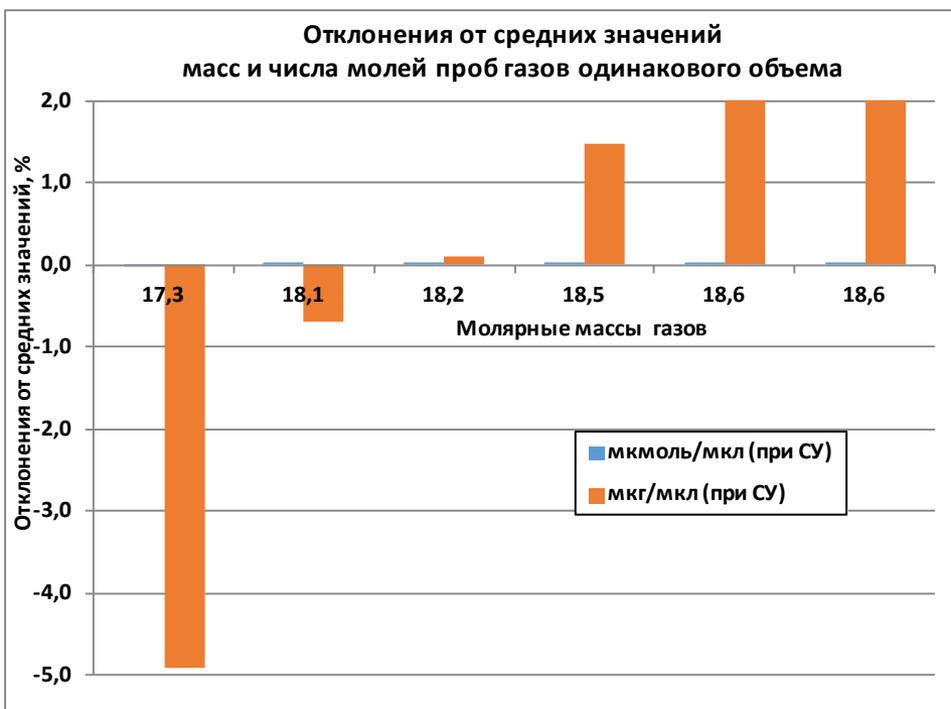
<i>Газы сепарации</i>	Средние значения	Юрхарово скв107	ЕнЯха скв324	Уренгой скв5325	Ачимовка скв656	Ачимовка сквР703	Ачимовка скв774
<b>Физико-химические свойства:</b>							
Молекулярная масса	18,2	17,3	18,2	18,1	18,6	18,5	18,6
Плотность(1ата,20°С),кг/м3	0,734	0,699	0,736	0,730	0,750	0,746	0,750
Коэф.сжимаемости(1ата,20°С)	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997	0,997
Точка росы (°С) при давлениях (кгс/см2):							
<b>30</b>	-0,4	-24,0	6,4	2,7	-7,8	-1,6	-3,9
<b>40</b>	0,4	-24,7	7,6	3,6	-6,3	-0,6	-2,9
<b>50</b>	-0,4	-27,3	7,2	2,9	-6,5	-1,2	-3,6
Потенциал C5+, г/ст.м3	12,8	4,2	17,6	15,4	11,0	12,7	10,6
<b>Количество газа в постоянном объеме 1 м3 при стандартных условиях:</b>							
<b>число молей, моль</b>	40,36	40,35	40,36	40,36	40,36	40,36	40,36
<b>масса, кг</b>	0,734	0,699	0,736	0,730	0,750	0,746	0,750
<b>Отклонения, %, количества газа в постоянном объеме 1 м3 при стандартных условиях от среднего значения:</b>							
<b>по числу молей, моль</b>		-0,025	-0,001	-0,004	0,014	0,010	0,015
<b>по массе, кг</b>		-4,720	0,286	-0,549	2,131	1,573	2,169

# Вариативность массы и числа молей жидких углеводородов на единицу объема свидетельствует о *невозможности абсолютной градуировки*

<i>Нестабильные конденсаты</i>	Средние значения	Ямбург	Заполярье	Уренгой	Ен-Яха	Ачимовка
<b>Физико-химические свойства и показатели качества:</b>						
Молекулярная масса	63,9	60,1	63,3	57,0	58,8	88,5
Плотность, 50 ата, 20°C, кг/м <sup>3</sup>	627,6	611,1	628,2	593,5	602,4	710,6
Дин. вязкость (50 ата, 20°C), мПа*с	0,234	0,204	0,225	0,186	0,196	0,495
Кинем. вязкость (50 ата, 20°C), мм <sup>2</sup> /с	0,375	0,336	0,360	0,316	0,326	0,699
Упругость паров (кгс/см <sup>2</sup> ) при температурах (°C):						
<b>-20,0</b>	24,43	25,99	30,41	20,67	27,33	16,00
<b>20,0</b>	37,3	39,4	45,7	32,3	40,8	25,3
<b>45,0</b>	45,9	48,3	55,5	40,4	49,4	32,0
Газовый фактор, ст.м <sup>3</sup> /т	260	287	253	329	303	138
Температура застывания, °C	-67	-92	-83	-101	-92	-11
Температура помутнения, °C	-23	-60	-53	-55	-47	10
<b>Количество конденсата в постоянном объеме 1 м<sup>3</sup> при 20°C и 50 кгс/см<sup>2</sup> :</b>						
<b>число молей, кмоль</b>	9,82	10,17	9,92	10,41	10,24	8,03
<b>масса, кг</b>	627,6	611,1	628,2	593,5	602,4	710,6
<b>Отклонения, %, кол-ва конденсата в объеме 1 м<sup>3</sup> при 20°C и 50 кгс/см<sup>2</sup> от среднего значения:</b>						
<b>по числу молей, моль</b>		3,553	0,942	5,947	4,205	-18,241
<b>по массе, кг</b>		-2,628	0,093	-5,440	-4,008	13,230

При условии объем пробы = const:

- для газов число молей постоянно, масс переменна;
- для жидких УВ (в т.ч. конденсата) и масса, и число молей переменны



**мкмоль – микромоль; мкг – микрограмм; мкл - микролитр**

## **Вывод:**

*При определении КФС жидких углеводородов абсолютная градуировка в чистом виде невозможна*

## **Возможные варианты:**

применение **абсолютных** или **относительных молярных и массовых** коэффициентов чувствительности с нормализацией

**Проблемы сшивки хроматограмм (в ГОСТ Р не решены):**

при использовании двух или более трактов

## **Способы решения:**

Внутренний или внешний стандарт,

стыковка по выбранным компонентам

**Абсолютные коэффициенты чувствительности:**

$$K_{\text{мас}i} = K_{\text{мол}i} \times M_i$$

**Относительные коэффициенты чувствительности:**

$$k_{\text{мас}i} = k_{\text{мол}i} \times M_i / M_{st}$$

$$k_{\text{мол}i} = k_{\text{мас}i} \times M_{st} / M_i$$

**M** – молярная масса

**st** – компонент сравнения

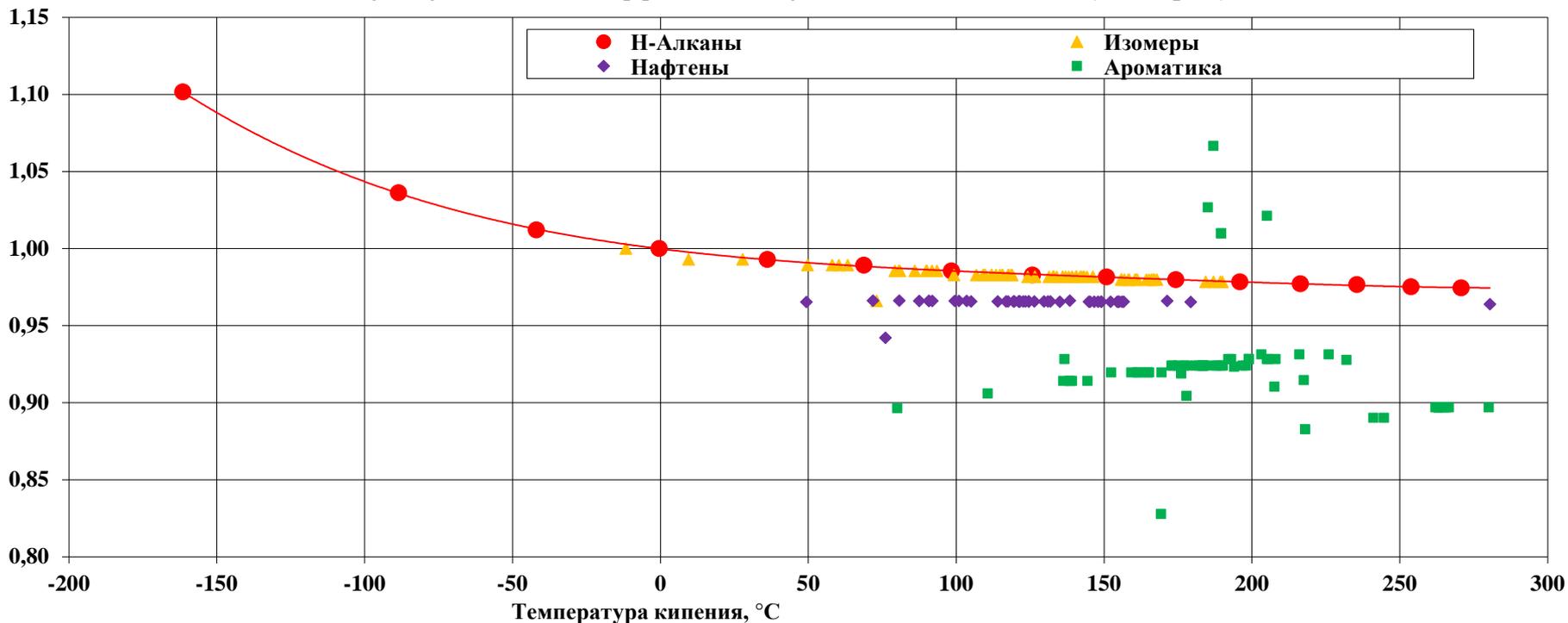
*Для градуировки используются стандартные образцы (градуировочные смеси), обычно состоящие из*

***нормальных алканов***

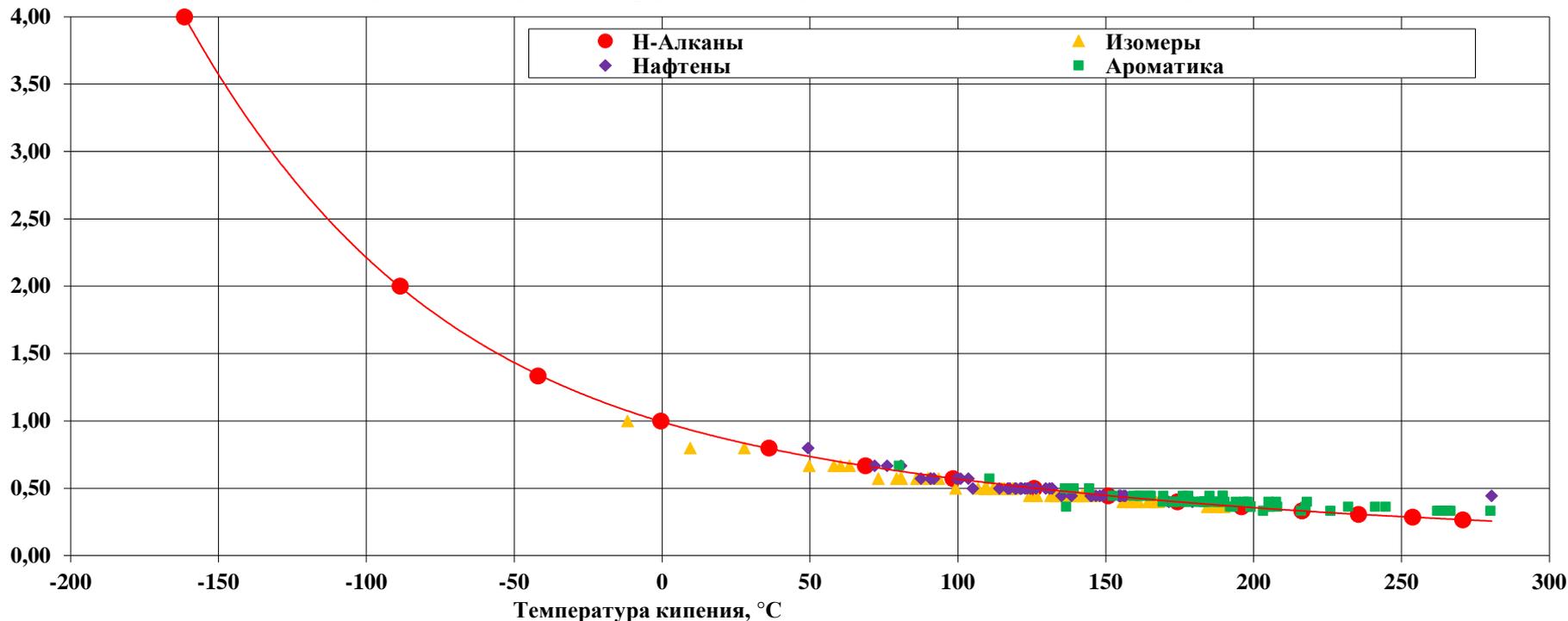
**ВОПРОСЫ:**

- корректность распространения градуировочных коэффициентов по нормальным алканам на реальные фракции;
- корректность использования среднеарифметических температур кипения фракций для градуировок;
- корректность расчета молярных масс фракций по средним температурам кипения и зависимостям для n-алканов

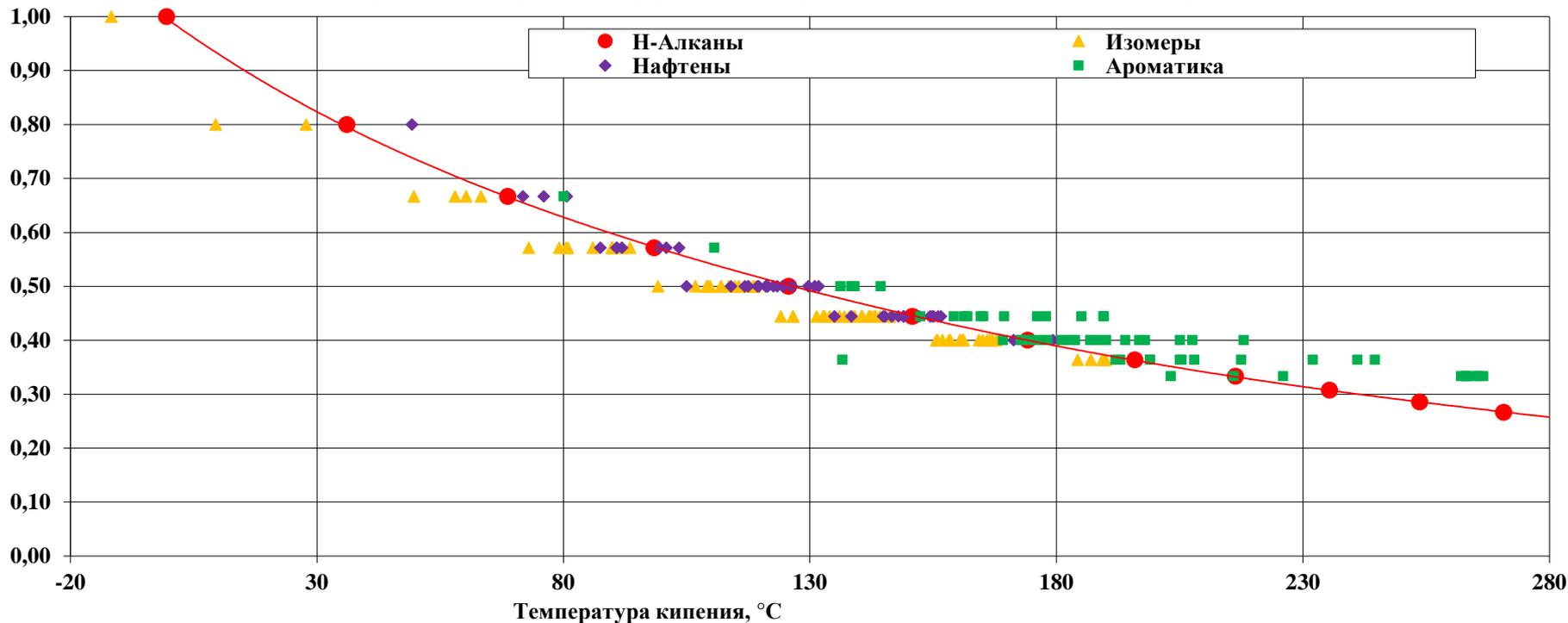
Относительные по н-бутану массовые коэффициенты чувствительности ПИД (по теории)



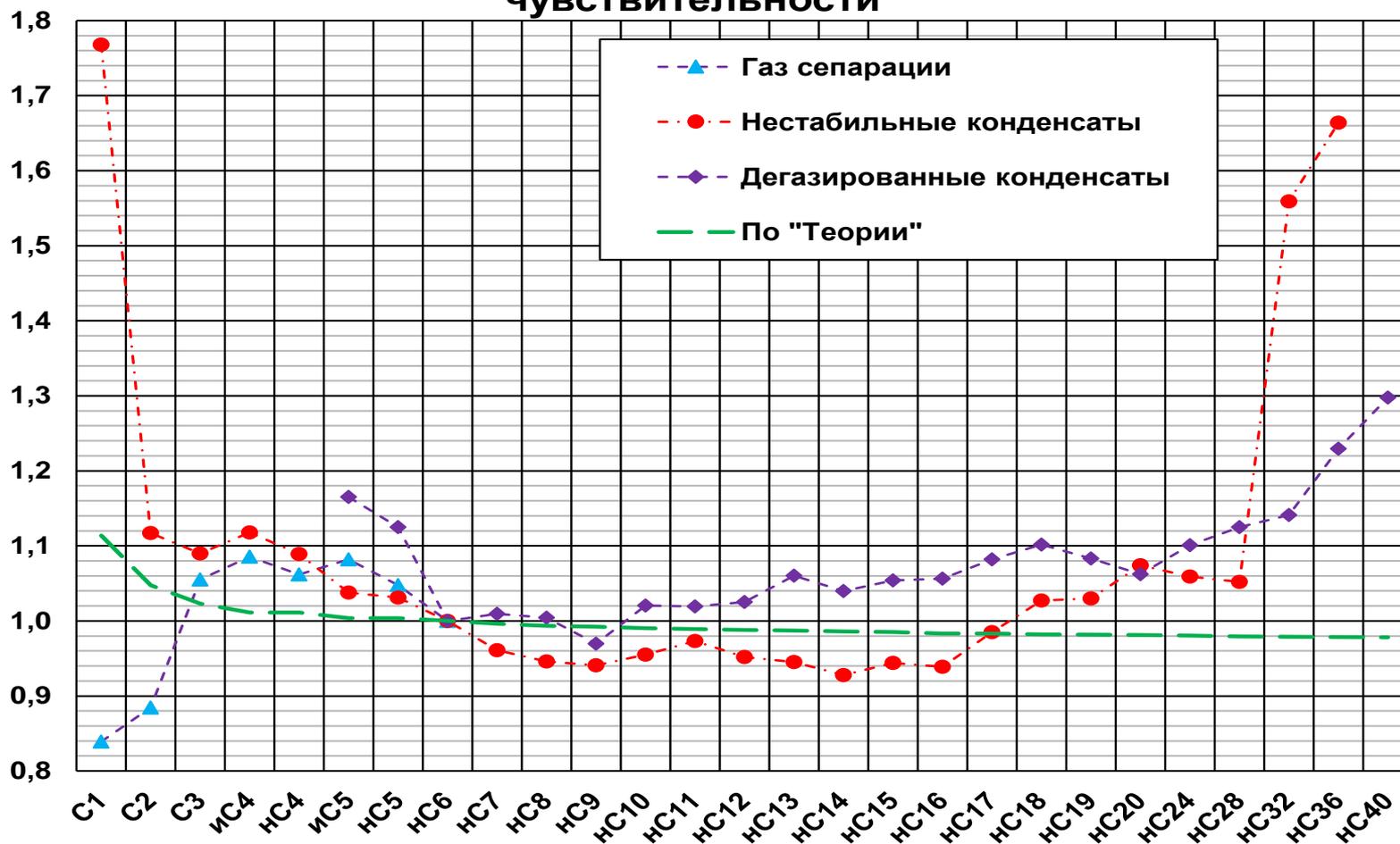
Относительные по н-бутану молярные коэффициенты чувствительности ПИД (по теории)



Относительные по н-бутану молярные коэффициенты чувствительности ПИД (по теории)



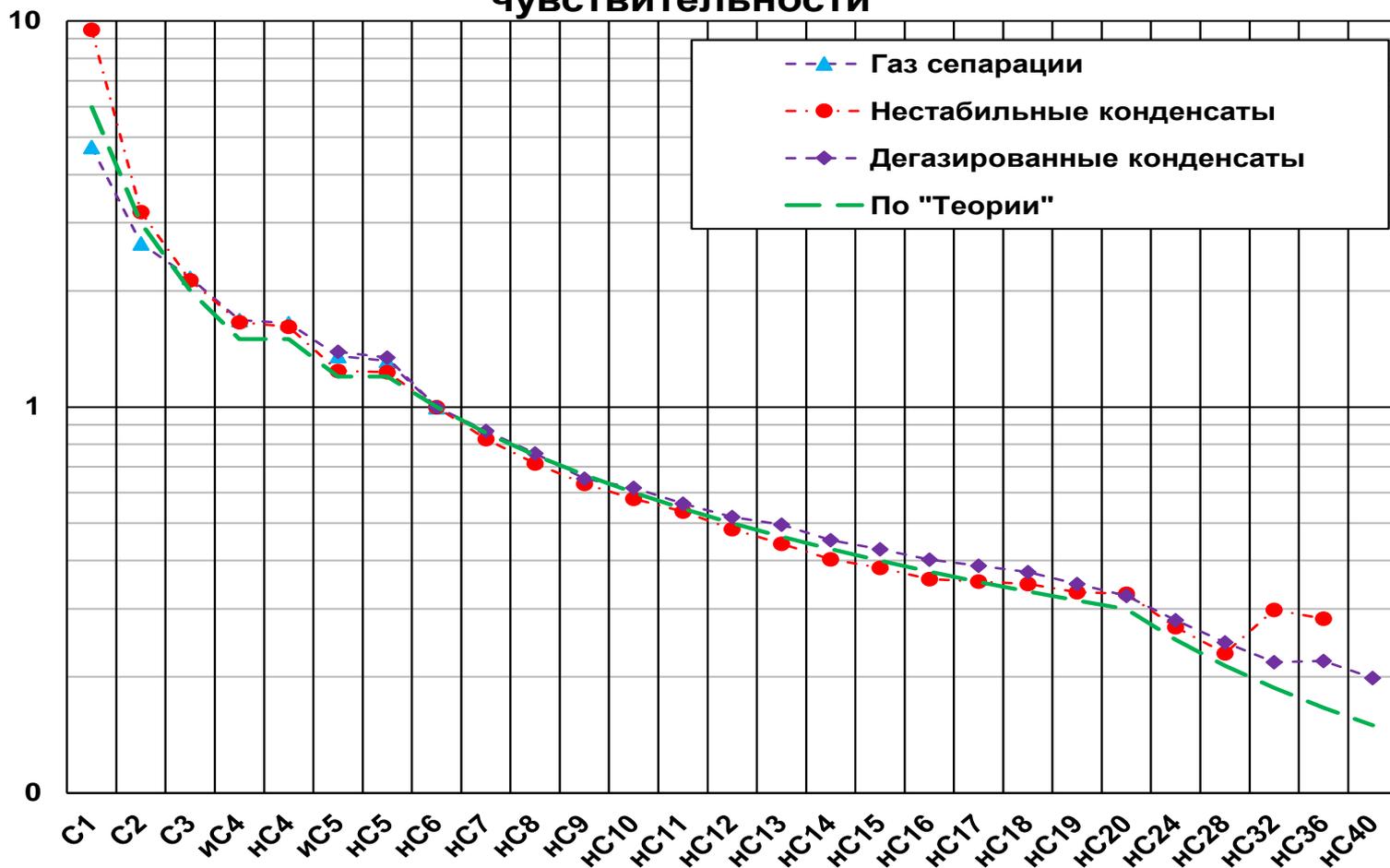
## Массовые относительные по n-C6 коэффициенты чувствительности



## Молярные относительные по n-C6 коэффициенты чувствительности

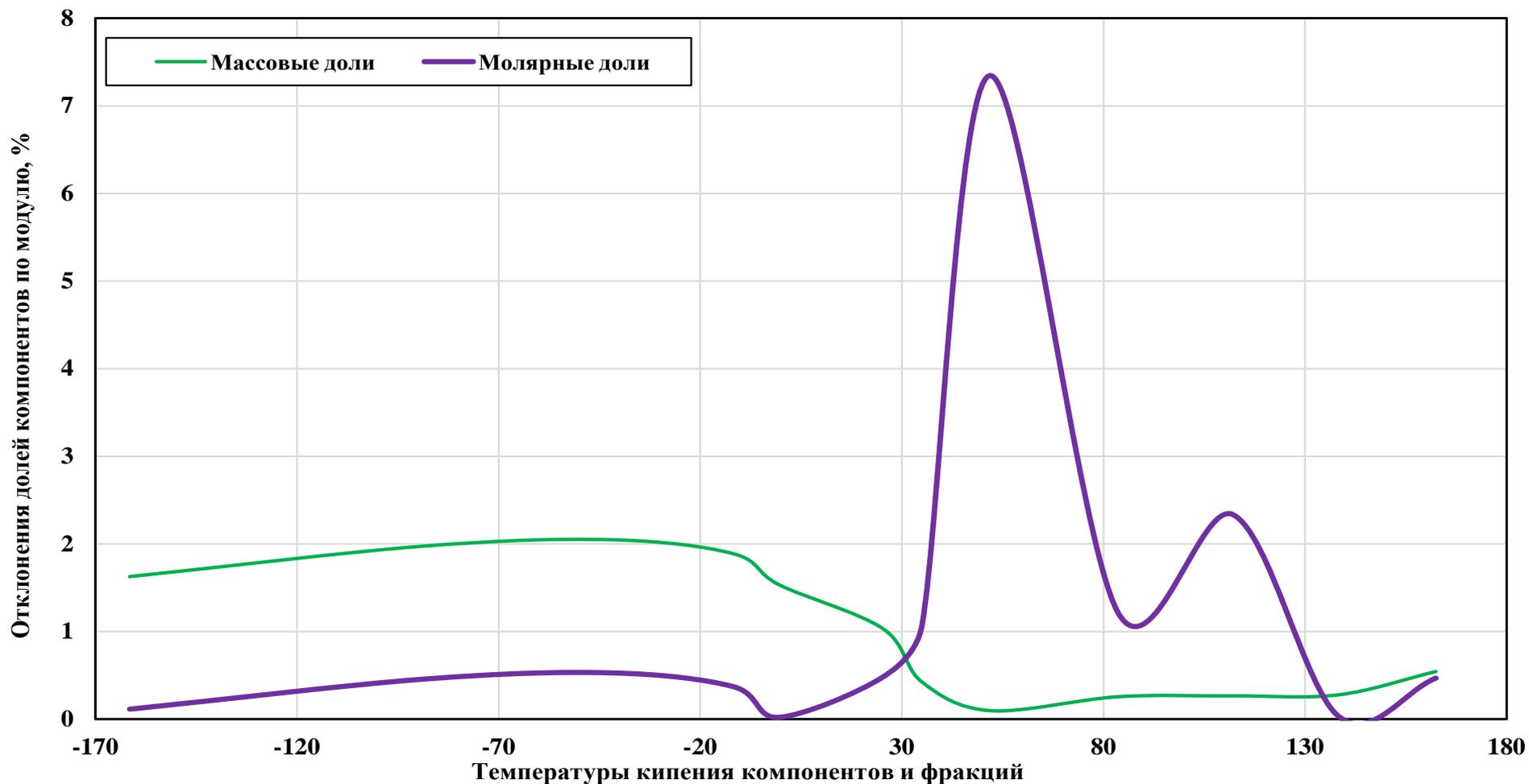


## Молярные относительные по n-C6 коэффициенты чувствительности



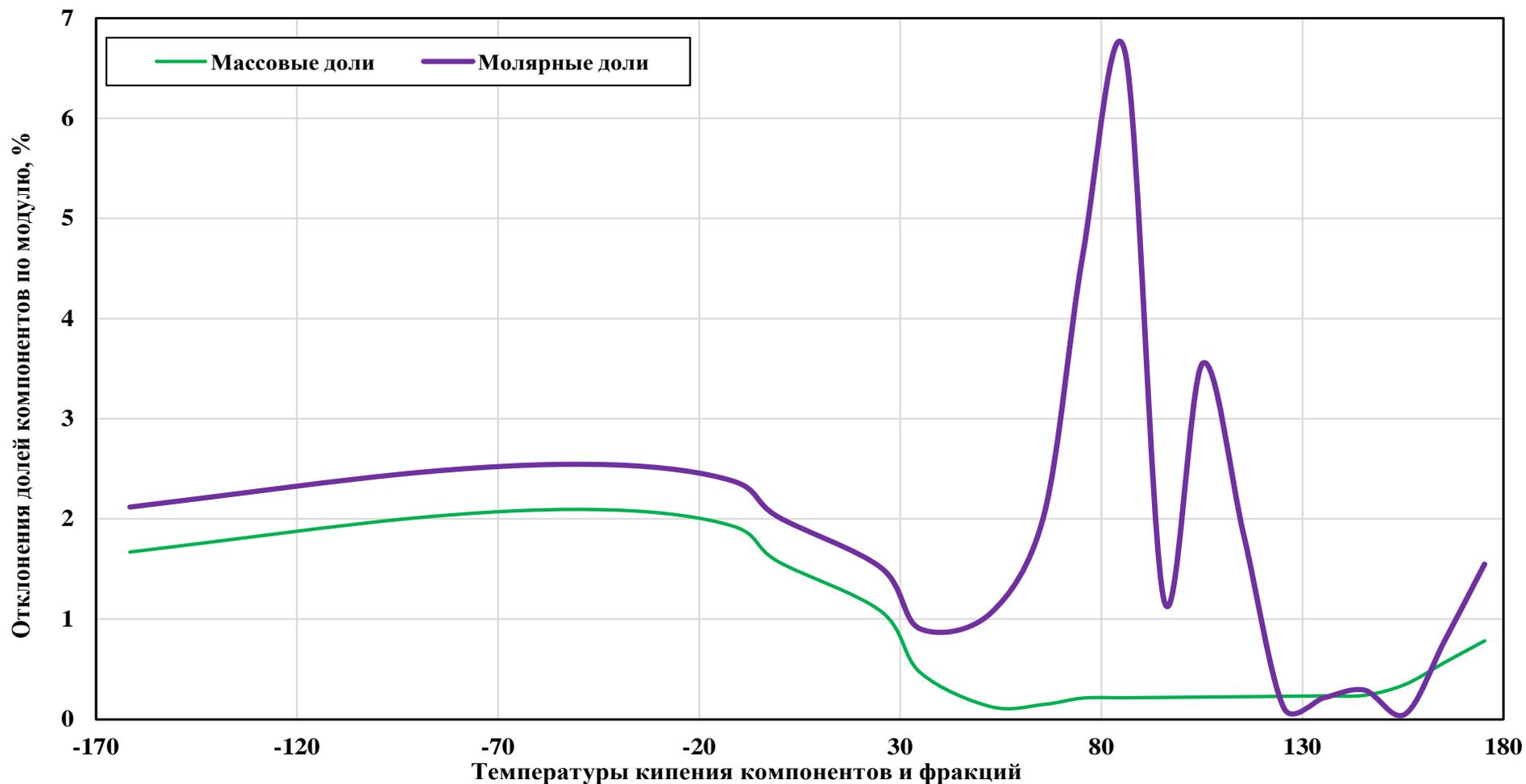
# Сравнительный анализ КФСУ по индивидуальному составу фракции НК-180 валанжинского конденсата месторождений ЯНОО и по градуировочным коэффициентам

Относительные отклонения по модулю КФС по обработке хроматограмм от КФС по индивидуальному составу

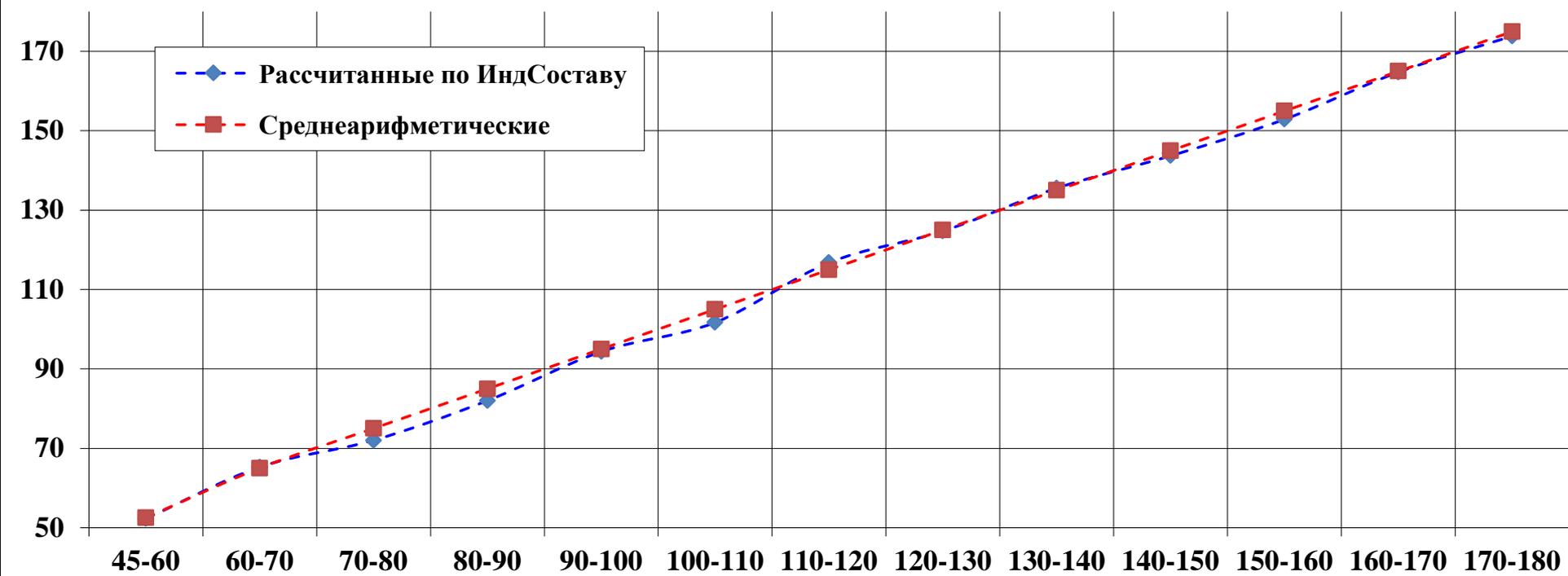


# Сравнительный анализ КФС по индивидуальному составу фракции НК-180 валанжинского конденсата месторождений ЯНО и по градуировочным коэффициентам

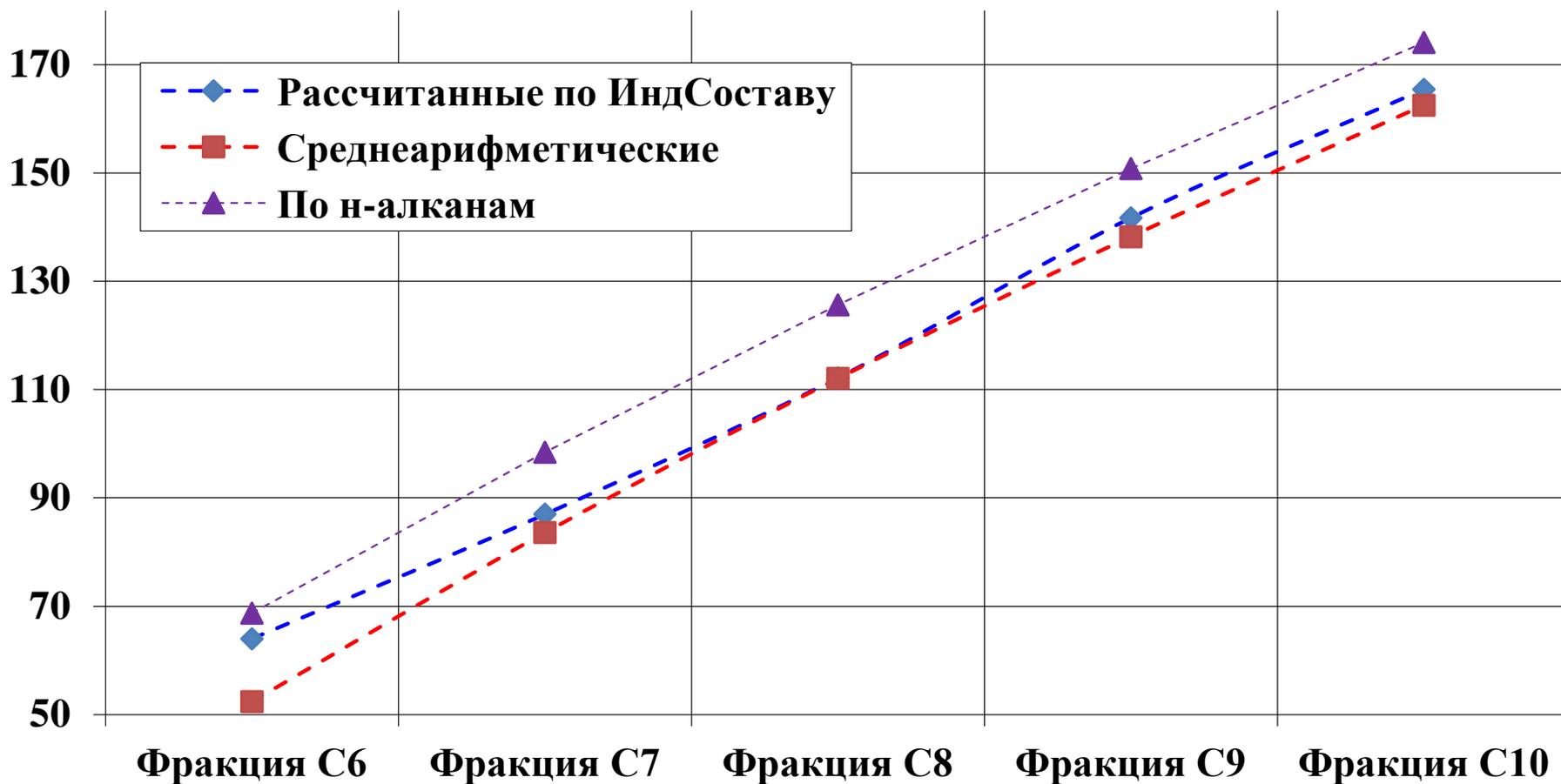
Относительные отклонения по модулю КФС по обработке хроматограмм от КФС по индивидуальному составу



Температуры кипения, °С

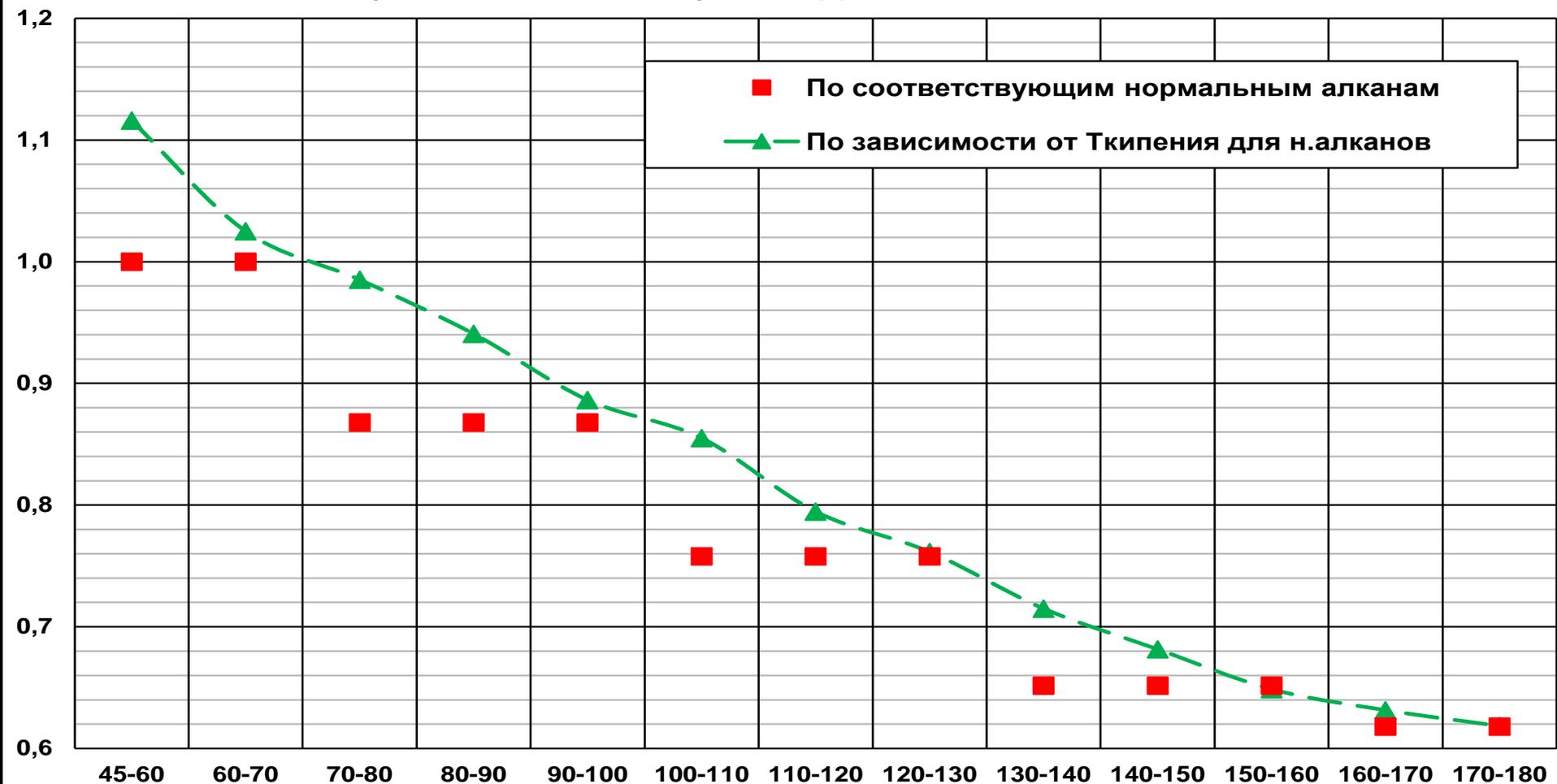


Температуры кипения, °С



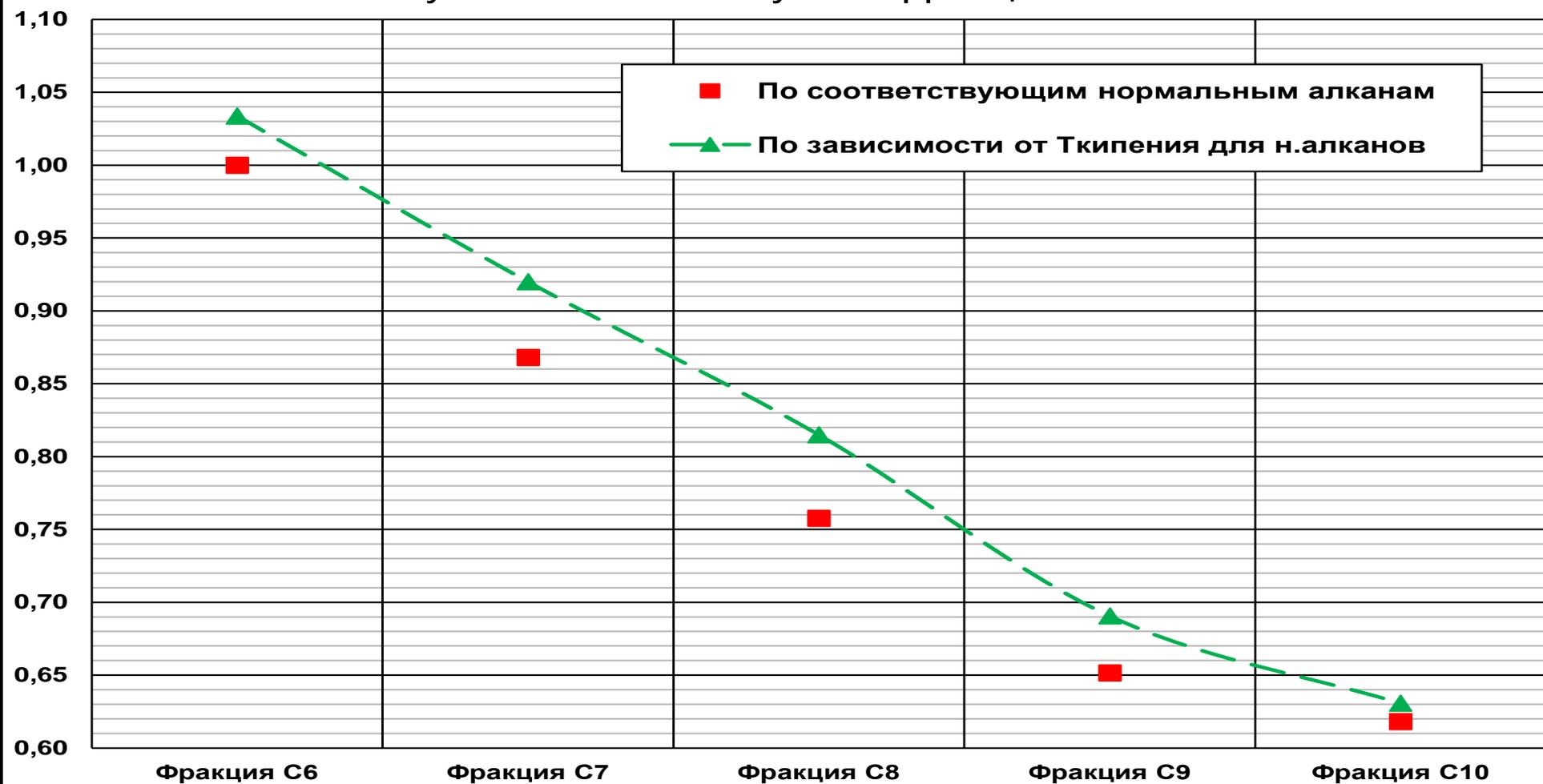
# Ошибки дискретного применения коэффициентов чувствительности n-алканов

Молярные относительные (по n-C6) коэффициенты чувствительности узких фракций по Ткипения

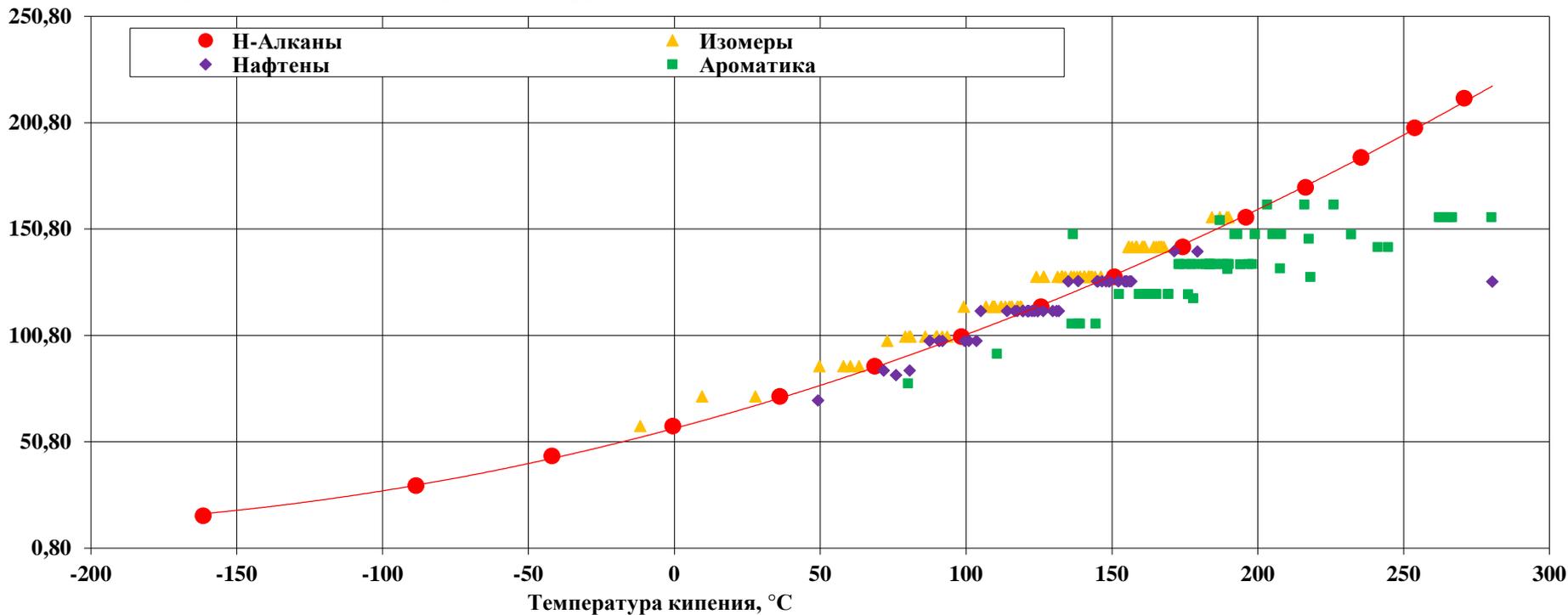


# Ошибки дискретного применения коэффициентов чувствительности n-алканов

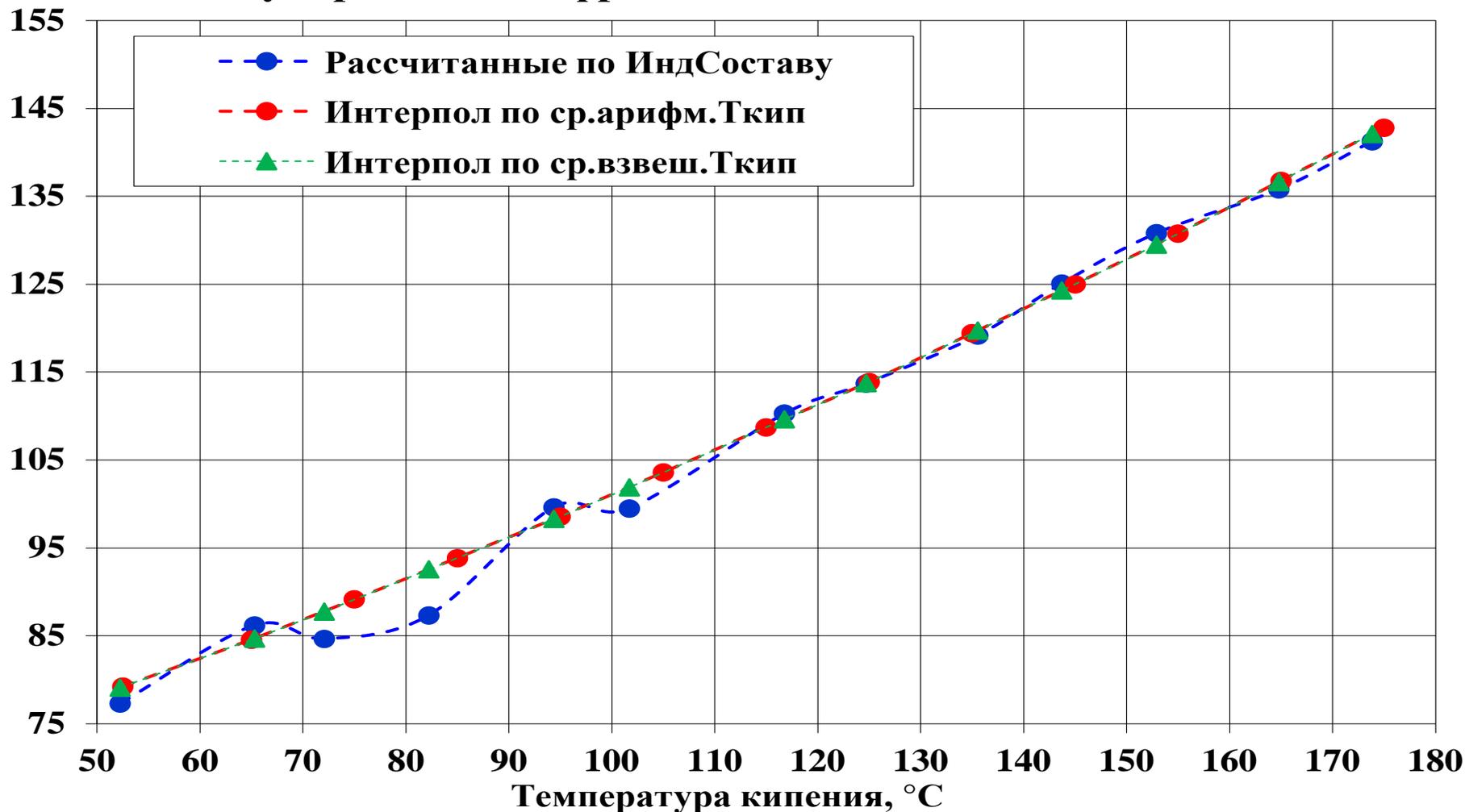
Молярные относительные (по n-C6) коэффициенты чувствительности узких фракций по ЧАУ



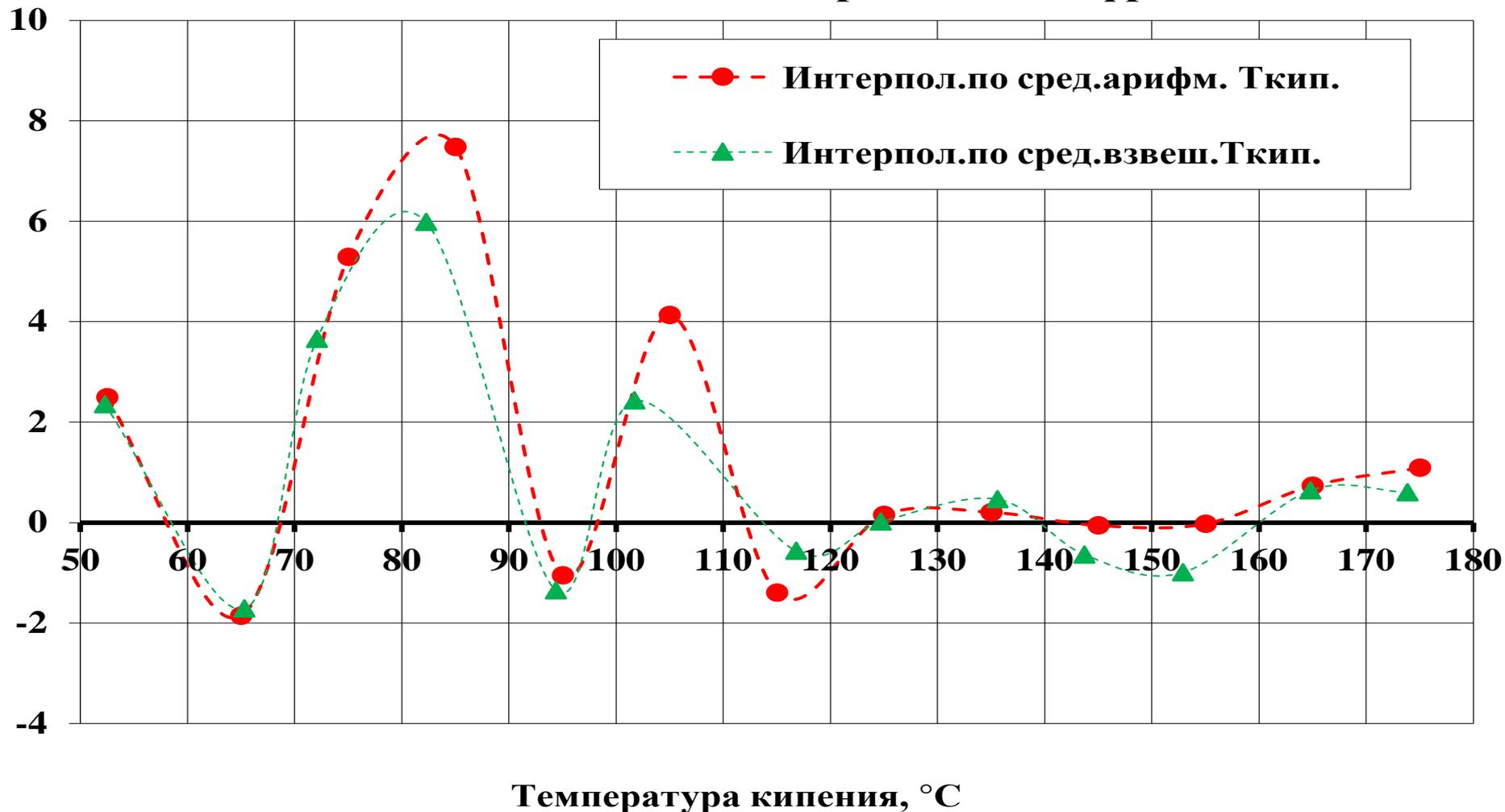
Молярные массы углеводородов по группам



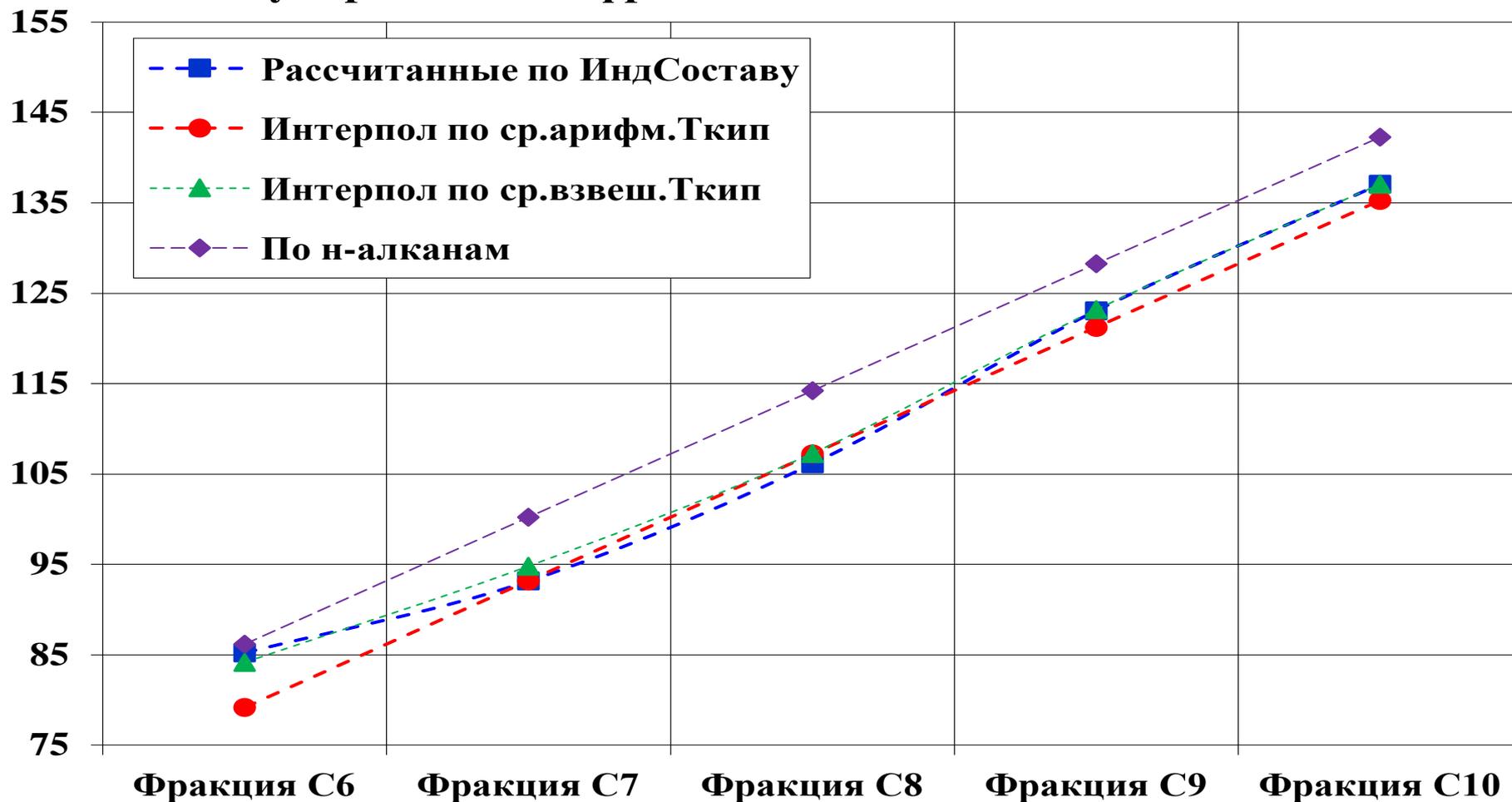
## Молекулярная масса фракций



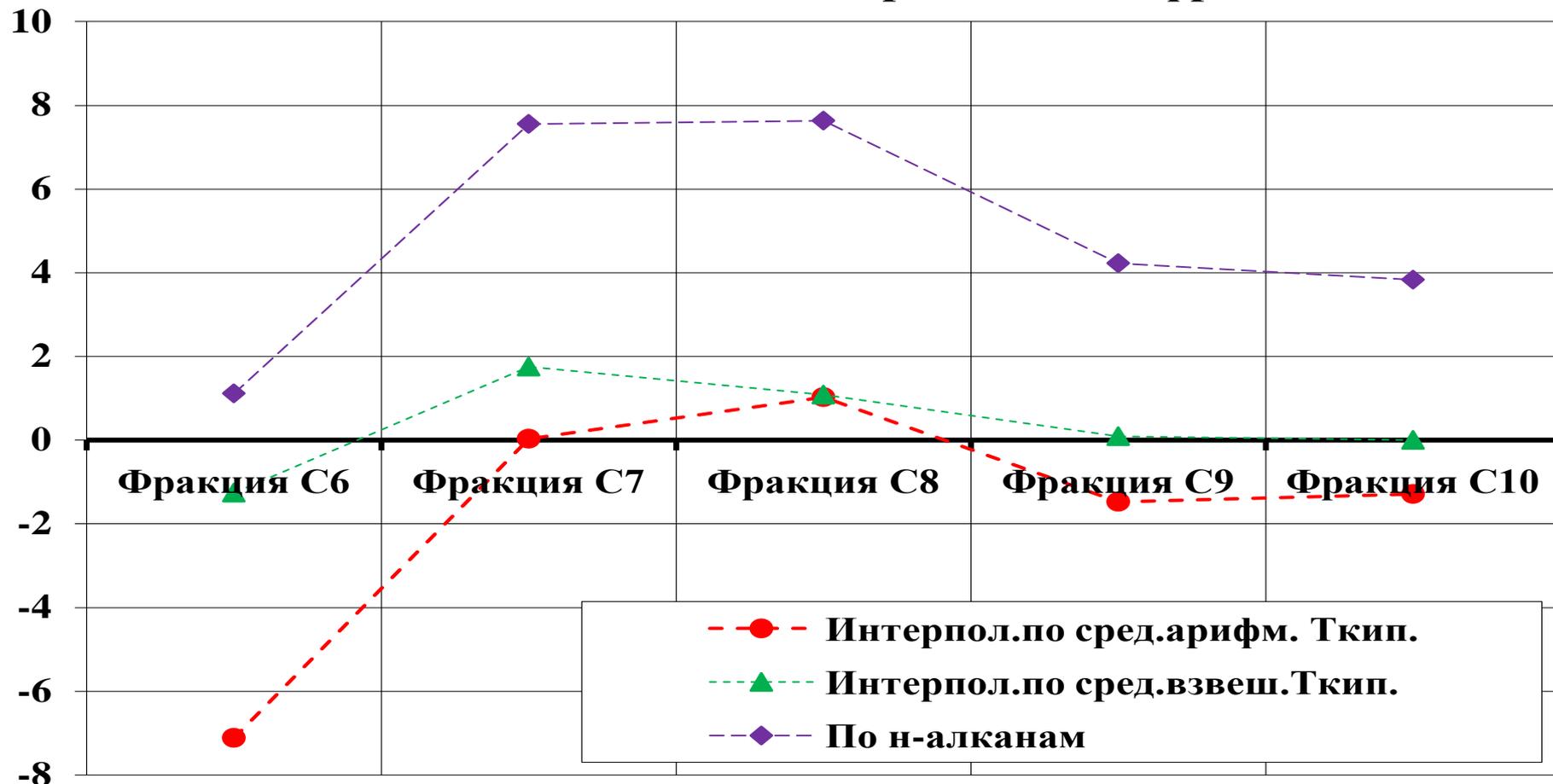
## Относительные отклонения Молярной массы фракций



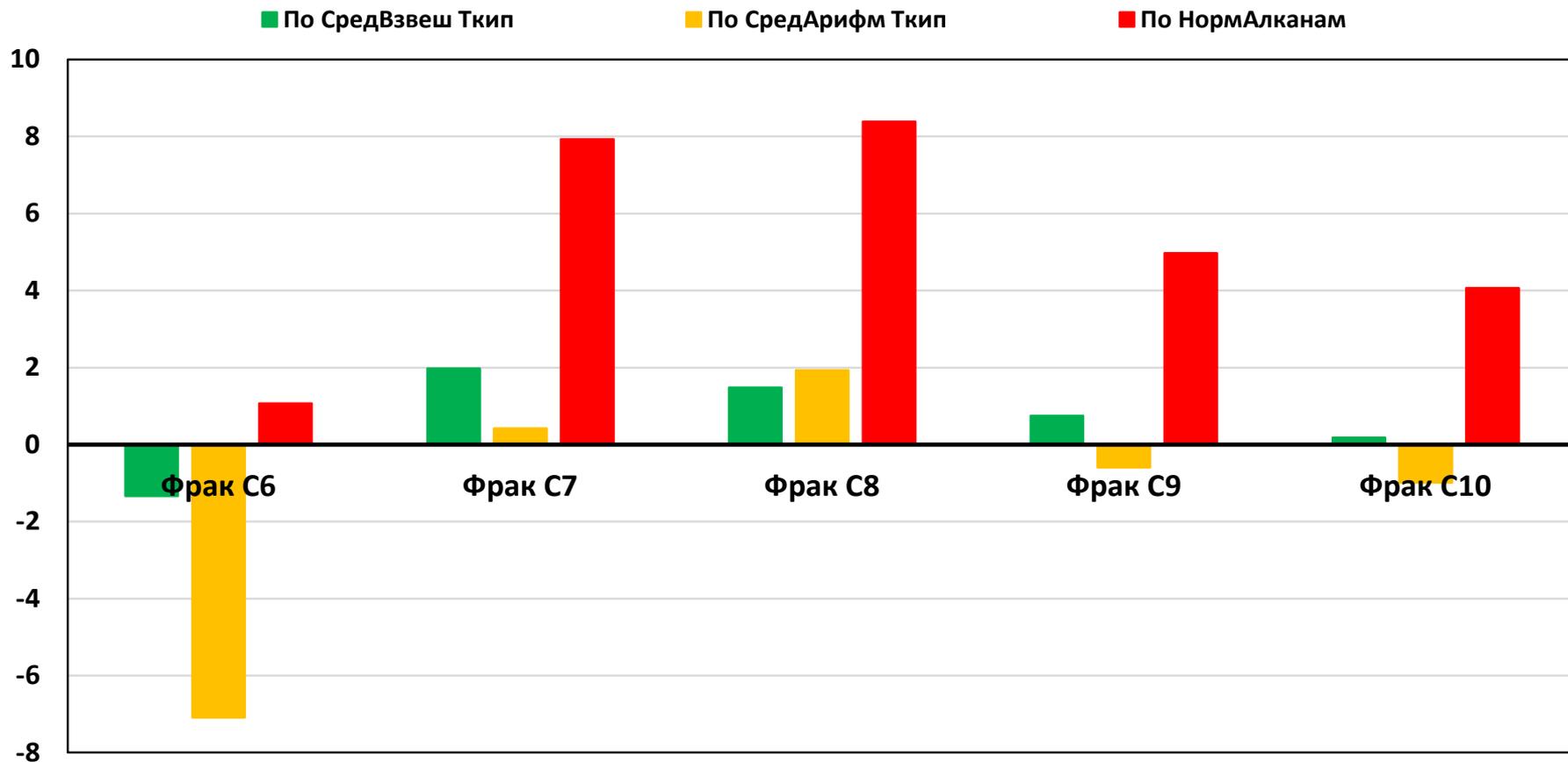
## Молекулярная масса фракций



## Относительные отклонения Молярной массы фракций

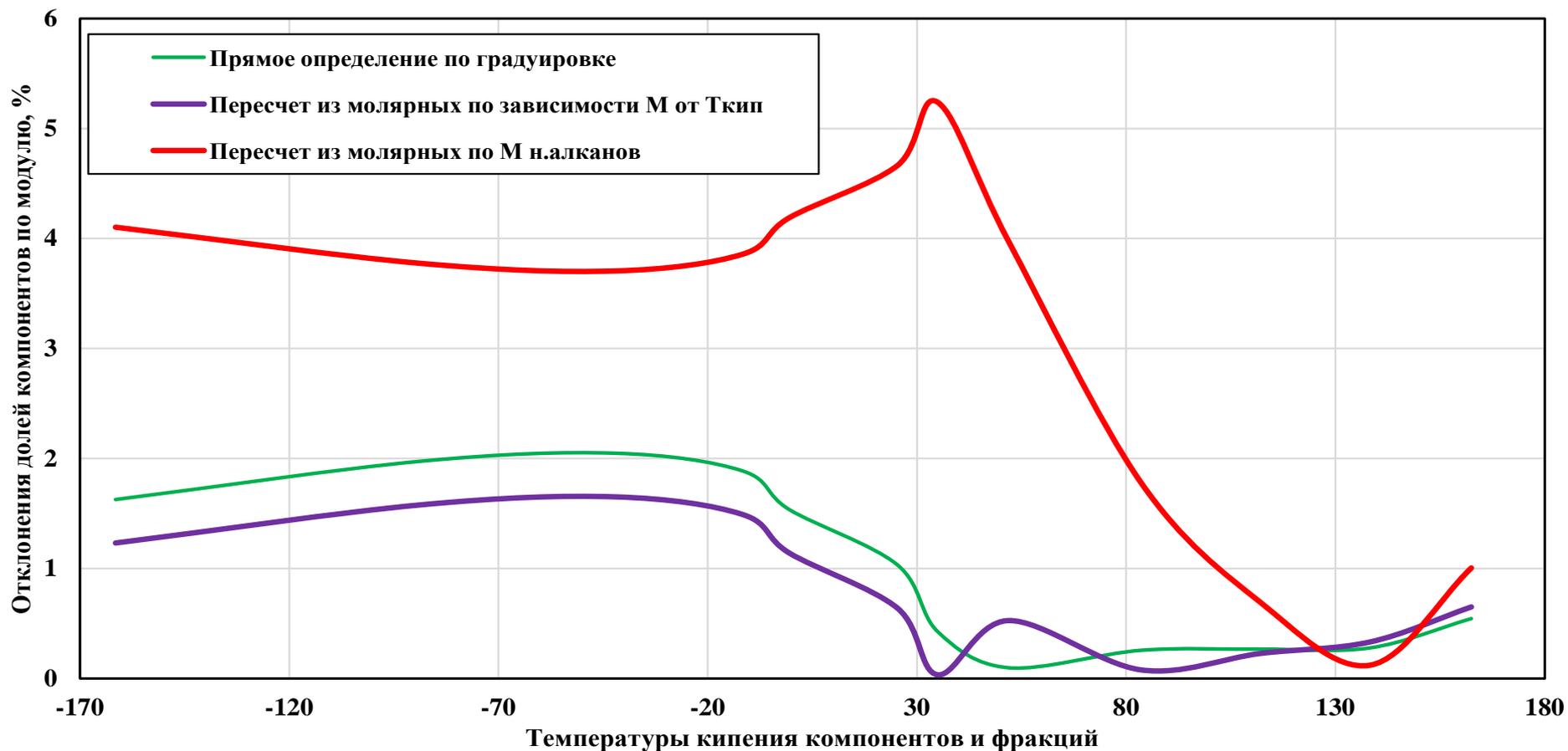


## Относительные отклонения (%) молярных масс фракций по ЧАУ от вычисленных по индивидуальным составам

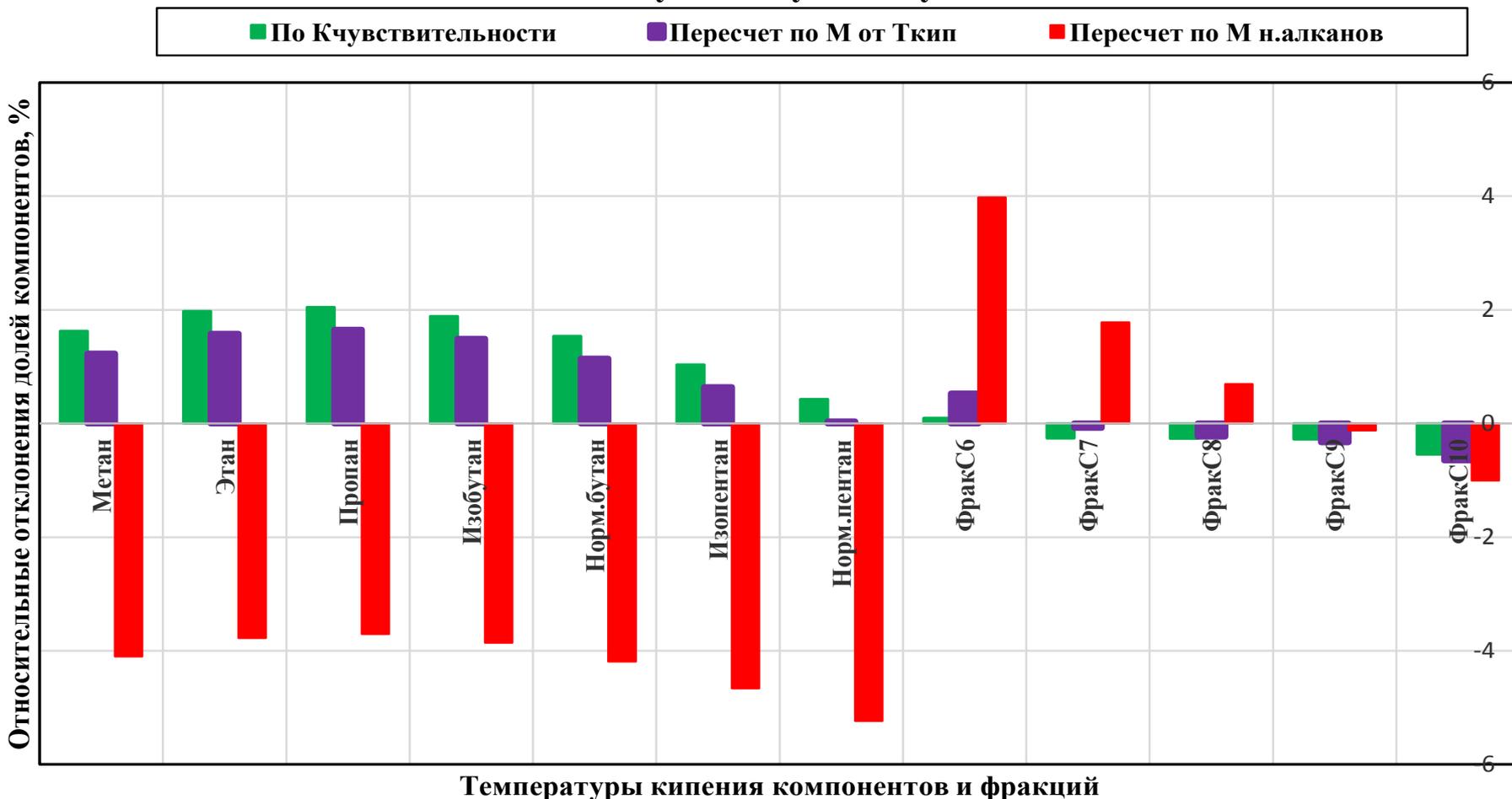


# Ошибки дискретного применения коэффициентов чувствительности и молярных масс n-алканов

Относительные отклонения по модулю массовых КФС, полученных различными способами, от массовых КФС по индивидуальному составу

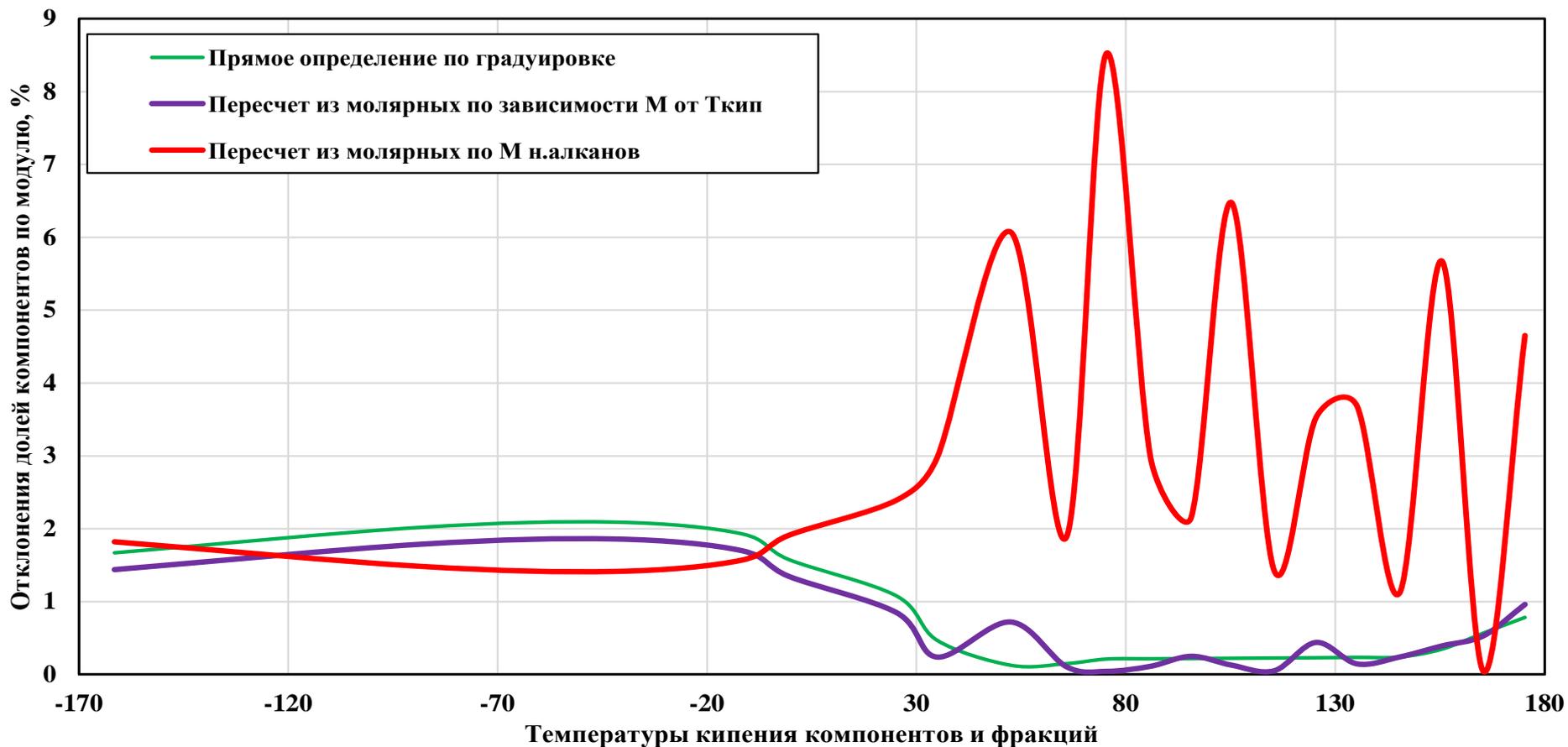


## Относительные отклонения расчетных КФС в % масс от КФС по индивидуальному составу

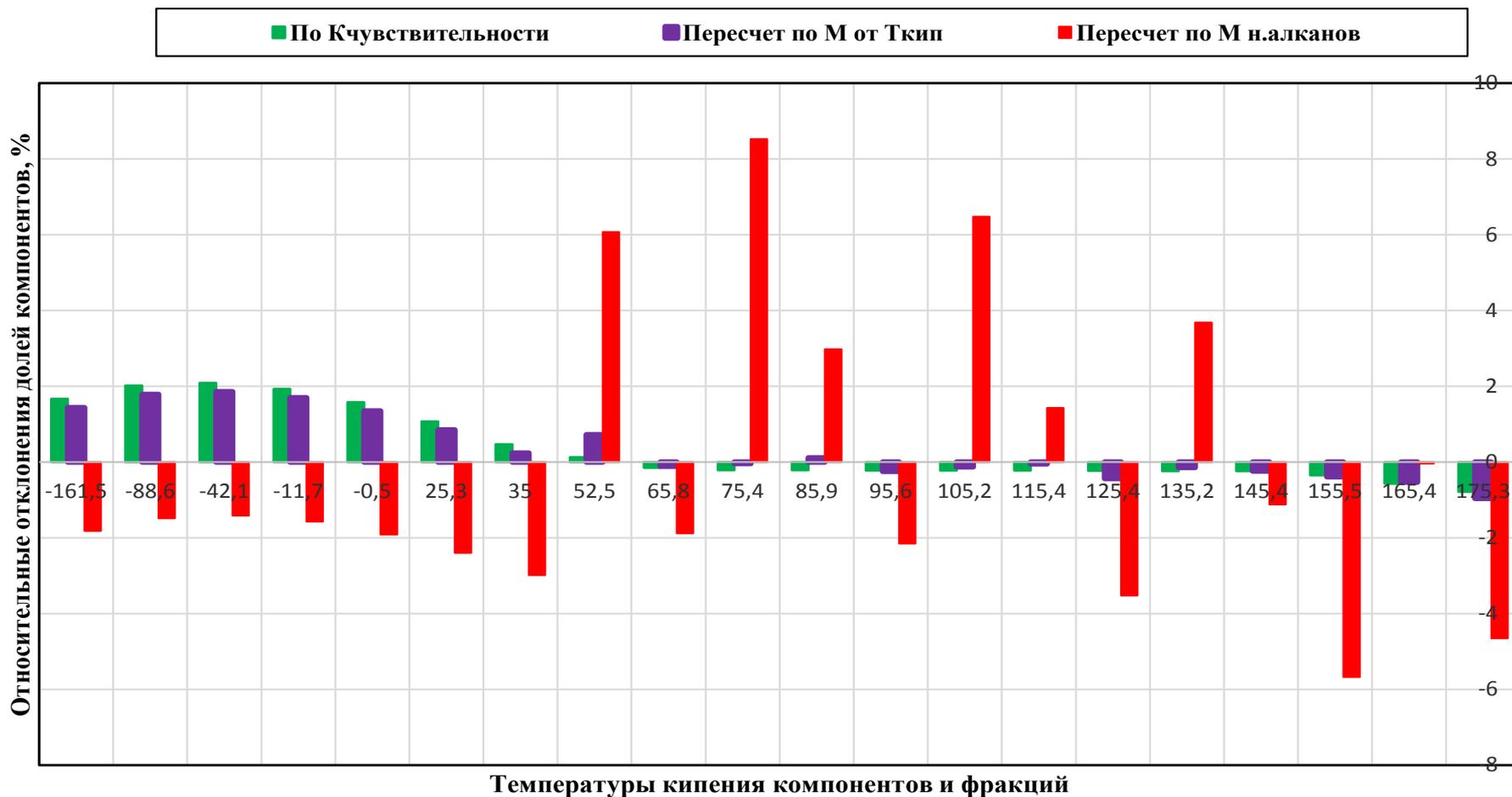


# Ошибки дискретного применения коэффициентов чувствительности и молярных масс n-алканов

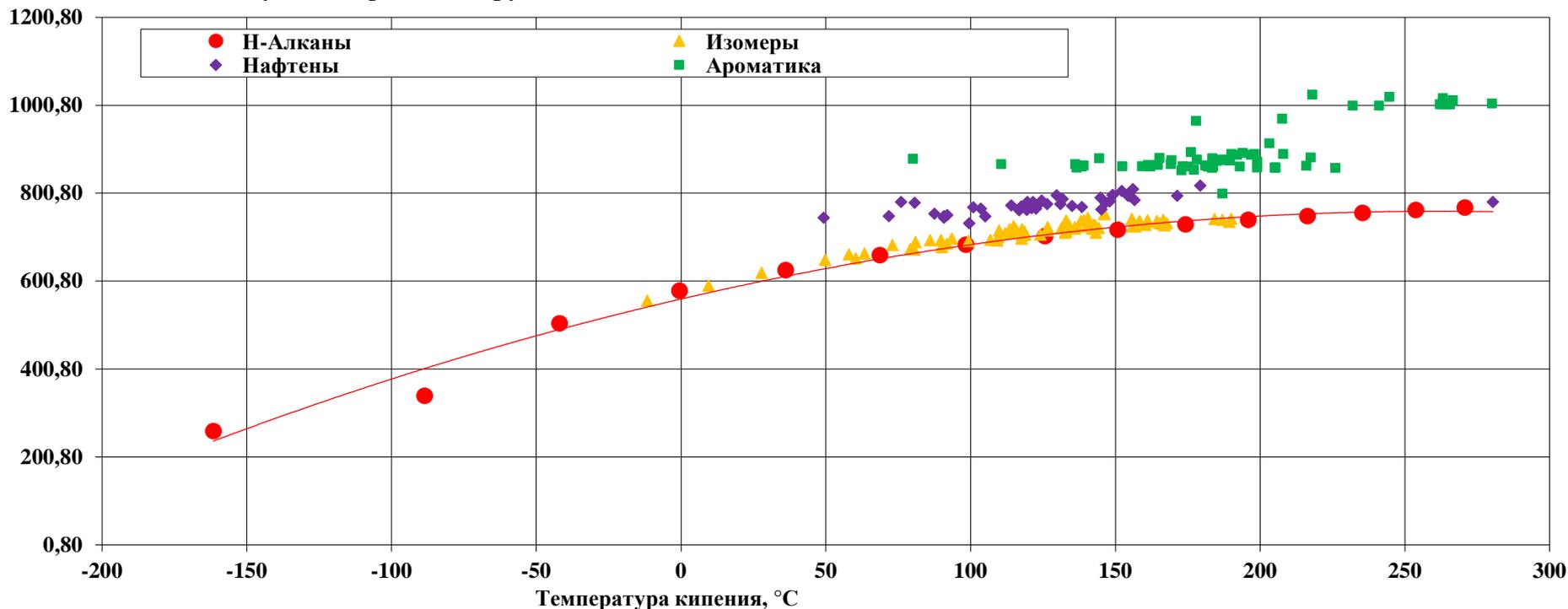
Относительные отклонения по модулю массовых КФС, полученных различными способами, от массовых КФС по индивидуальному составу



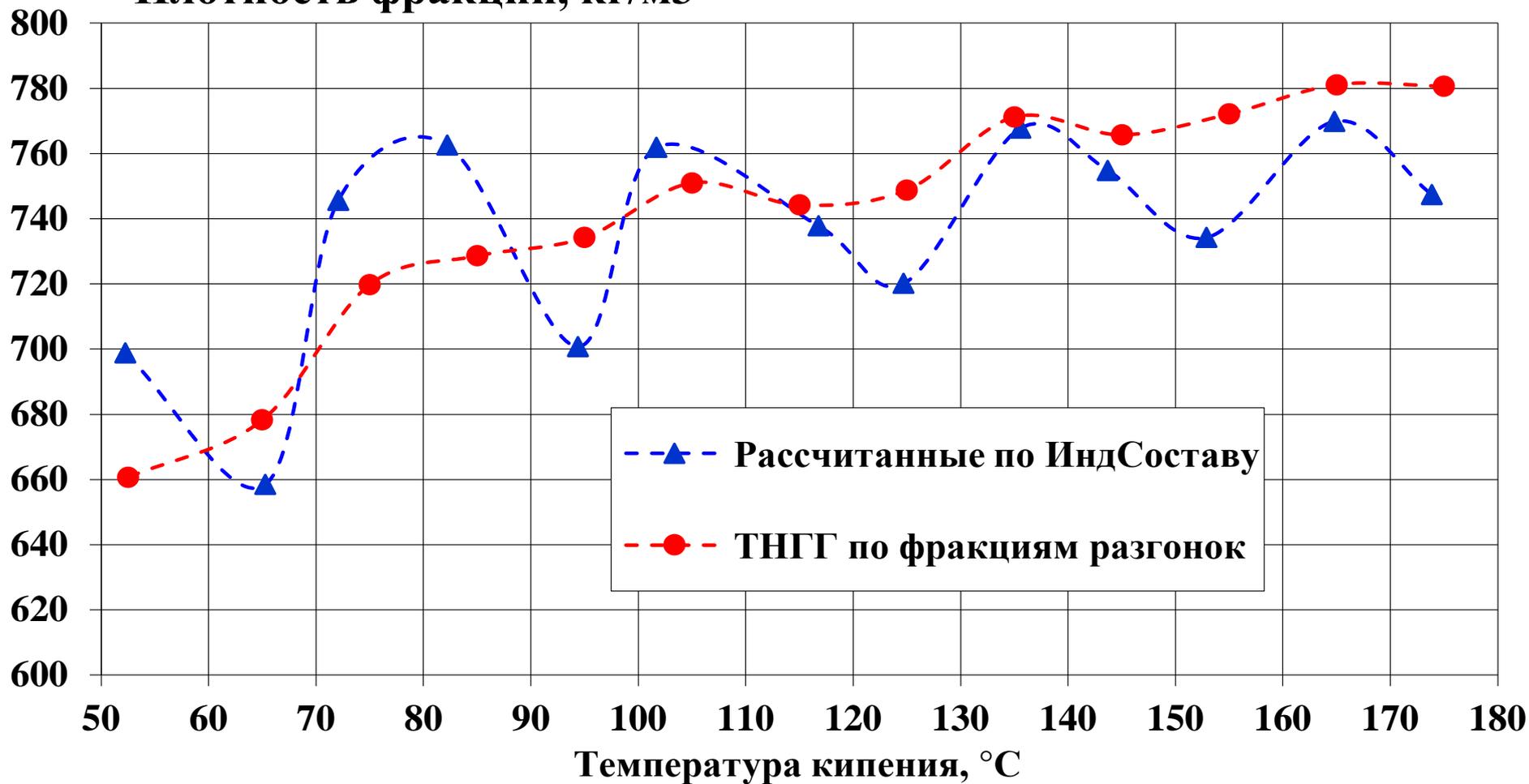
## Относительные отклонения расчетных КФС в % масс от КФС по индивидуальному составу



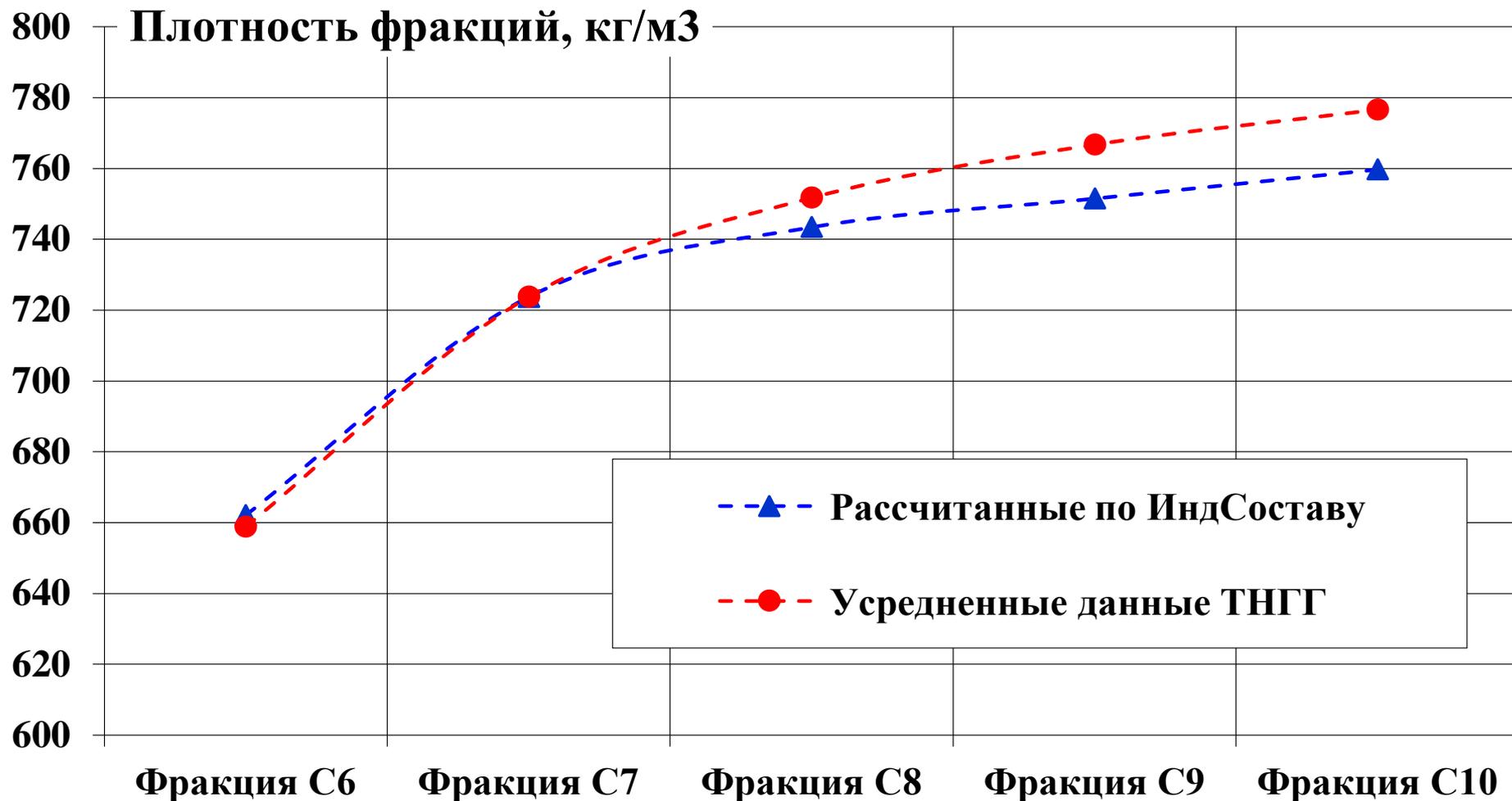
Плотности углеводородов по группам



## Плотность фракций, кг/м<sup>3</sup>



# Расхождений плотностей хроматографических и разгонных фракций – *проблема не решена*



## Выводы, предложения:

Оптимальные решения по определению КФС ЖУ (в ГОСТ Р КФС ГКС):

- равнозначная градуировка в молярных и массовых единицах;
- определение градуировочных коэффициентов и молярных масс фракций по температурным зависимостям для n-алканов;
- нормализация с *дополнительными решениями для шивки трактов*

Необходима «обкатка» новой методики – предлагается создать рабочую группу для формирования и реализации программы сбора и анализа информации от ХАЛ по результатам определений КФС ЖУ

**Нерешенные вопросы (перспективные разработки):**

- НД по методикам определения кратких составов ЖУ (C1-C5, C6+);
  - НД по методикам определения **МОЛЯРНОЙ** массы
- и других ФХС *хроматографических* фракций (псевдокомпонентов)

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ**