

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
метрологии
им. Д. И. Менделеева»

Научно-исследовательский отдел государственных эталонов в области
физико-химических измерений

**Принципиальные подходы к метрологическому обеспечению
анализа компонентного состава газоконденсатных смесей**



Санкт-Петербург
2016 г.

Необходимость нового этапа в развитии эталонной базы всегда возникает, когда появляются новые промышленные технологии требующие внедрения новых измерительных технологий.

Такой новый этап в метрологии химико-аналитических измерений возник в связи со значительным увеличением объемов добычи **нестабильного газового конденсата (КГН)** и переводом его в статус товарной продукции.

Целесообразность и необходимость выделения задачи воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газо-жидкостных средах как самостоятельной задачи определяется:

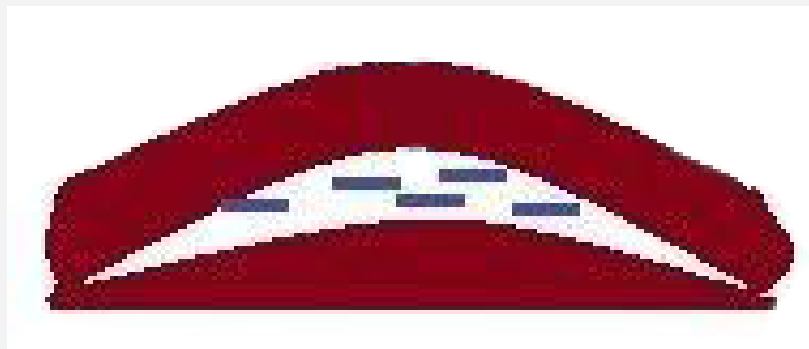
- особенностями измерительных задач, обусловленных сложностью компонентного состава, зависимостью фазового равновесия системы от термобарических условий среды;
- специальными требованиями к эталонам сравнения и стандартным образцам для метрологического обеспечения контроля технологий добычи, транспортирования и переработки на предприятиях нефте-газовой отрасли;



В газоконденсатных залежах углеводородная среда находится в однофазовом жидкостном состоянии, которое претерпевает изменение в результате изменения термобарических условий при добыче с выделением жидкой фазы. Выделение в значительном количестве жидкой фазы относительно тяжелых углеводородов из газовой фазы газоконденсатного месторождения, отличает месторождения этого типа от чисто газовых залежей.

$$P_1 = 25 - 30 \text{ МПа}$$

$$T_1 = 90 - 95 \text{ }^{\circ}\text{C}$$



Газоконденсатный пластовый флюид

Схема добычи газоконденсатного (пластового) флюида и транспортировки нестабильного газового конденсата



Для обеспечения оптимальных проектно-технических решений, соблюдения требований техники безопасности и получения необходимого качества товарной продукции – нестабильного газового конденсата (КГН) необходимо контролировать состав КГН на всех стадиях:

- добычи,
- транспортировки,
- входного контроля на нефте-газовых перерабатывающих заводах.

Принципиально возможны два способа определения состава КГН:

1) Прямым методом при вводе пробы КГН под высоким давлением в специализированном хроматографе

2) Определение состава КГН путем разгазирования и последующего анализа:

- стабильной газовой части КГН - газа дегазации (ГД) на газовом хроматографе с газовым вводом;
- стабильной жидкой части КГН – дегазированный конденсат (ДК) стабильного газового конденсата (КГС) на газовом хроматографе с жидким вводом.

Внедрение первого метода контроля КГН путем введения пробы под высоким давлением позволяет использовать при эксплуатации конденсатопровода потоковые автоматизированные хроматографы, что резко повышает эффективность контроля при транспортировке КГН на большие расстояния.

Для **метрологического обеспечения** потоковых и лабораторных хроматографов требуется применение **стандартных образцов состава КГН**, соответствующих характеристикам реальной среды. Это может достигаться применением **специализированных баллонов**, обеспечивающих необходимое давление для поддержания однофазного состояния многокомпонентной газо-жидкостной смеси при ее расходовании.

Принципиальная схема анализа конденсата газового нестабильного методом разгазирования

Разгазирование

Разгазирование – процедура разделения пробы нестабильного газового конденсата в лабораторных условиях с целью получения газовой и стабильной жидкой фазы, пригодных для проведения анализа их состава на типовых хроматографах

Газовая часть КГН
(газ дегазации - ГД)
(N_2 , CO_2 , C_1 - C_{12})

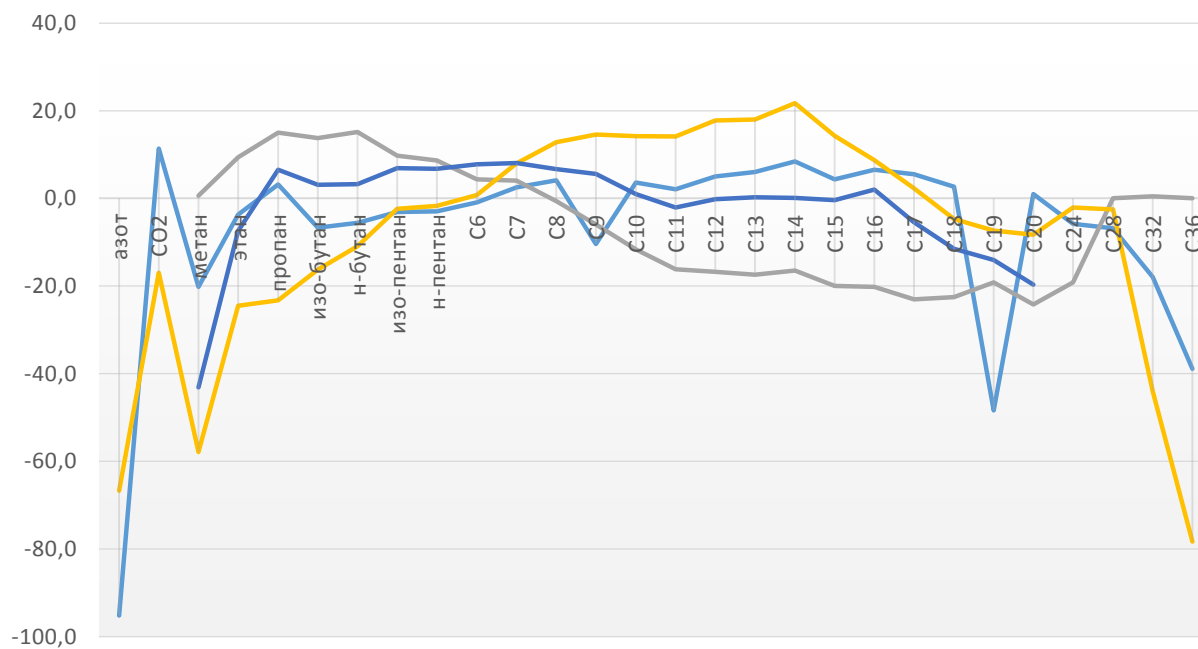
Жидкая часть КГН
(стабильный газовый конденсат - КГС)
(C_5 – C_{40})

Типовые лабораторные хроматографы с вводом газовой пробы при атмосферном давлении и вводом жидкой пробы

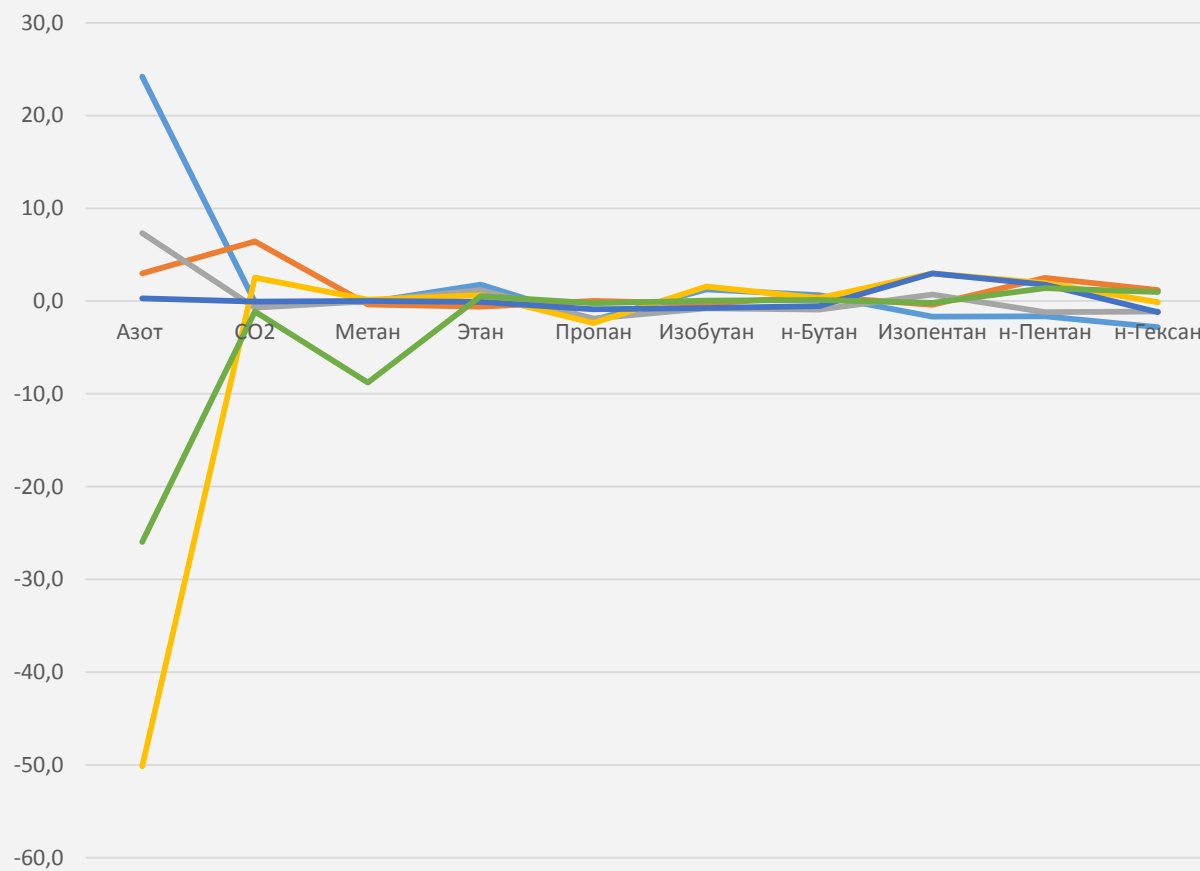
Вычисление состава КГН с применением метода рекомбинации составов газовой и жидкой части по каждому компоненту в соответствии с формулой

$$X_{i \text{ КГН}} = X_{i \text{ ГД}} + X_{i \text{ КГС}}$$

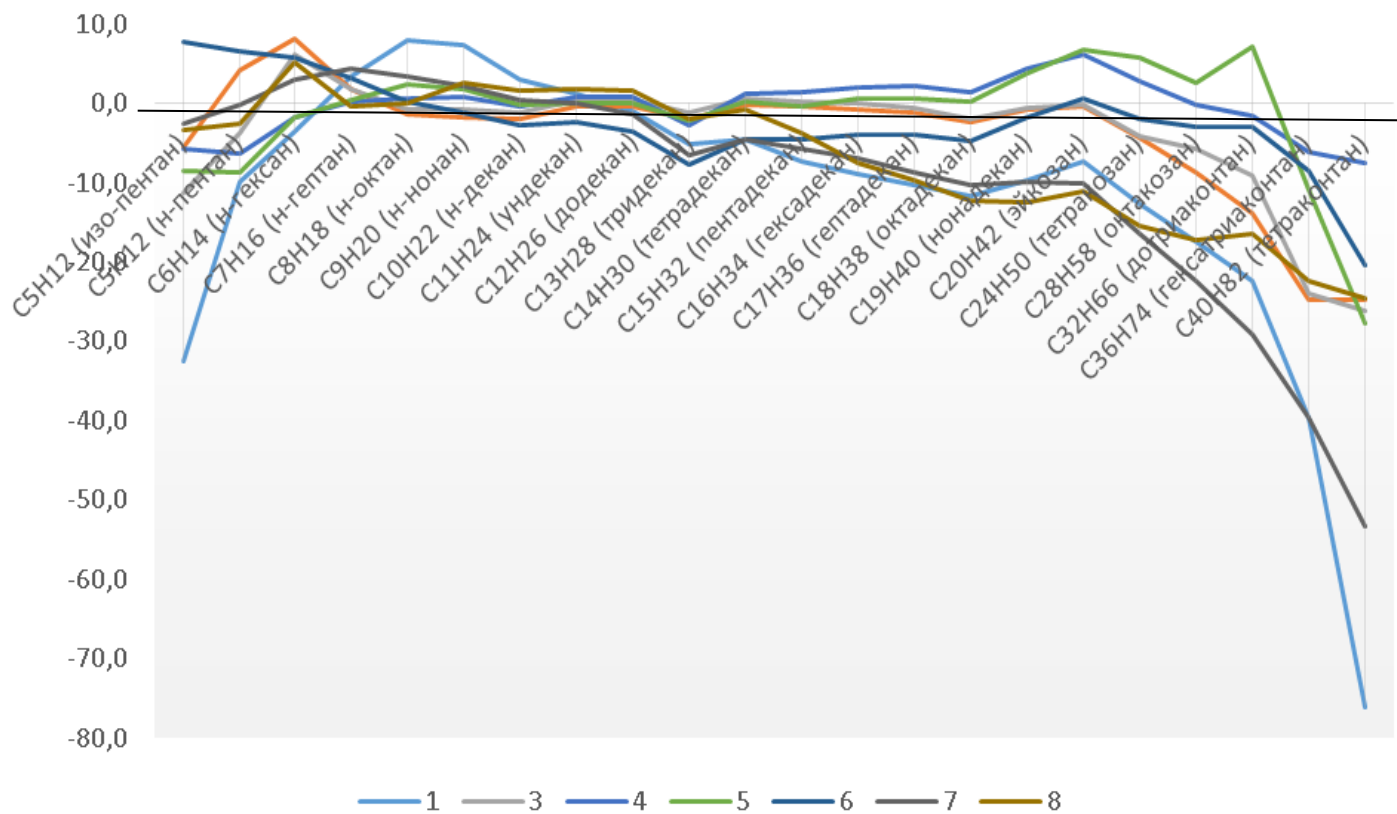
Результаты МЭИ по НГК (прямой метод)



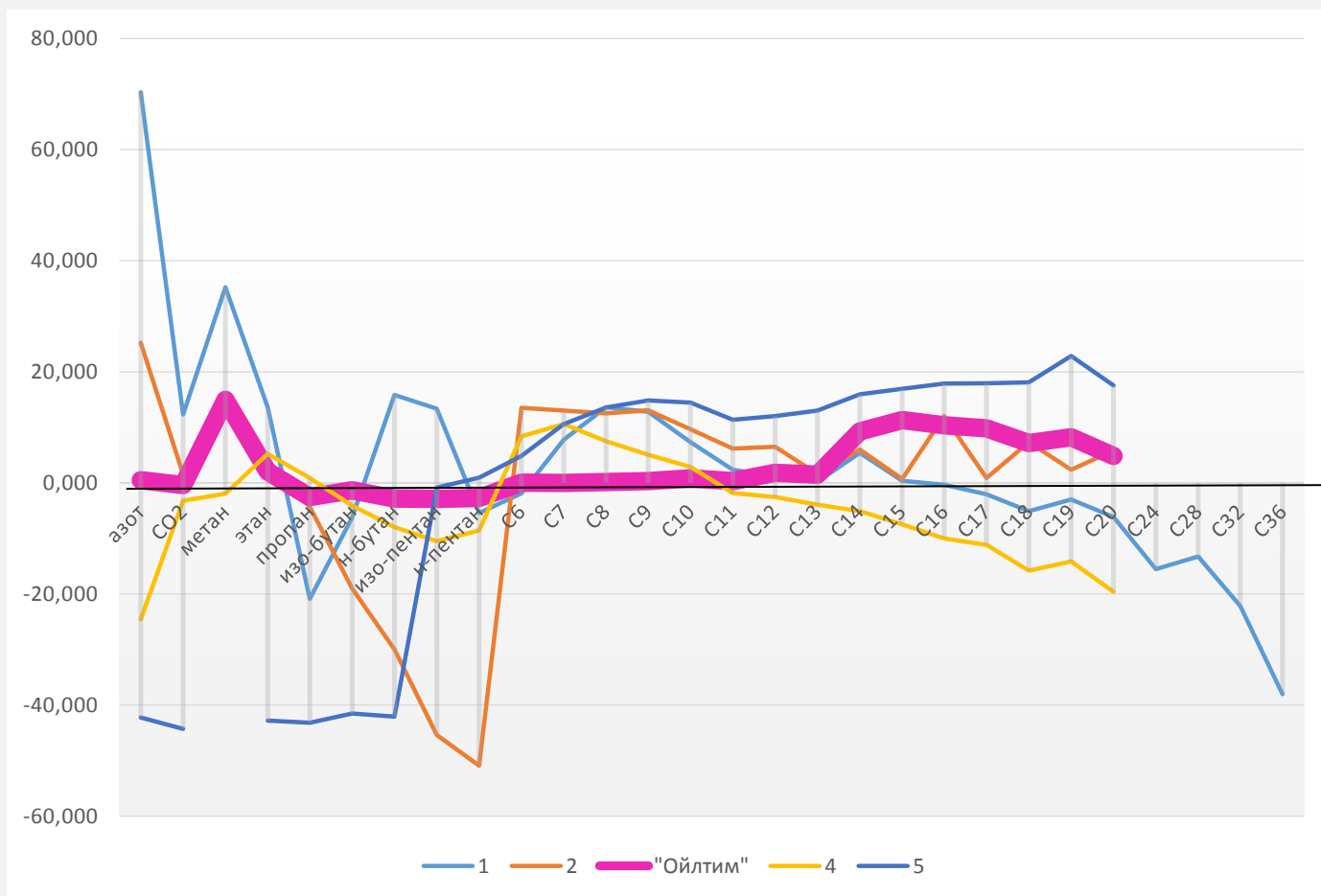
Газ Сепарации



СТАБИЛЬНЫЙ КОНДЕНСАТ



Состав НГК методом рекомбинации



Обобщенные результаты МЭИ

Объект исследования	Состав объекта исследований	Методика анализа	Максимальное относительное отклонение от действительного значения, %	Число участников МЭИ
КГН	Углеводороды $C_1 - C_{36}$ Постоянные газы N_2, CO_2	Хроматографический метод с предварительным разгазированием	От + 70 % до - 40 %	4
	Углеводороды $C_1 - C_{20}$ Постоянные газы N_2, CO_2 Серосодержащие компоненты		От + 25 % до - 50 %	1
	Углеводороды $C_1 - C_{36}$ Постоянные газы N_2, CO_2	Хроматографический метод без предварительного разгазирования	От -95 % до +20 %	3
	Углеводороды $C_1 - C_{20}$ Постоянные газы N_2, CO_2		От -20 % до +20 %	3
	Углеводороды $C_1 - C_{20}$ Постоянные газы N_2, CO_2 Серосодержащие компоненты		От +5 % до -40 % (по углеводородам)	1
КГС	Углеводороды $C_5 - C_{40}$	Хроматографический метод	От +10 % до -78 %	8

Всего 28 участников МЭИ

Данные по серосодержащим компонентам не представлены

Для метрологического обеспечения метода предварительного разгазирования требуется применение **КОМПЛЕКТА стандартных образцов (СО) состава**, включающего:

- СО состава **КГН** для поверки комплекса хроматографов (комплектным методом);
- СО состава **ГД** для градуировки хроматографа с газовым вводом;
- СО состава **ДК** для градуировки хроматографа с жидким вводом;

Важной характеристикой данного комплекта СО состава КГН, ГД и КГС является **обеспечение сопоставимости** составов конкретных образцов между собой

Условие сопоставимости состава КГН составам ГД и КГС

Условие сопоставимости:

$$x_{i \text{ КГН}} - (x_{i \text{ ГД}} + x_{i \text{ КГС}}) \leq U(x_i),$$

где

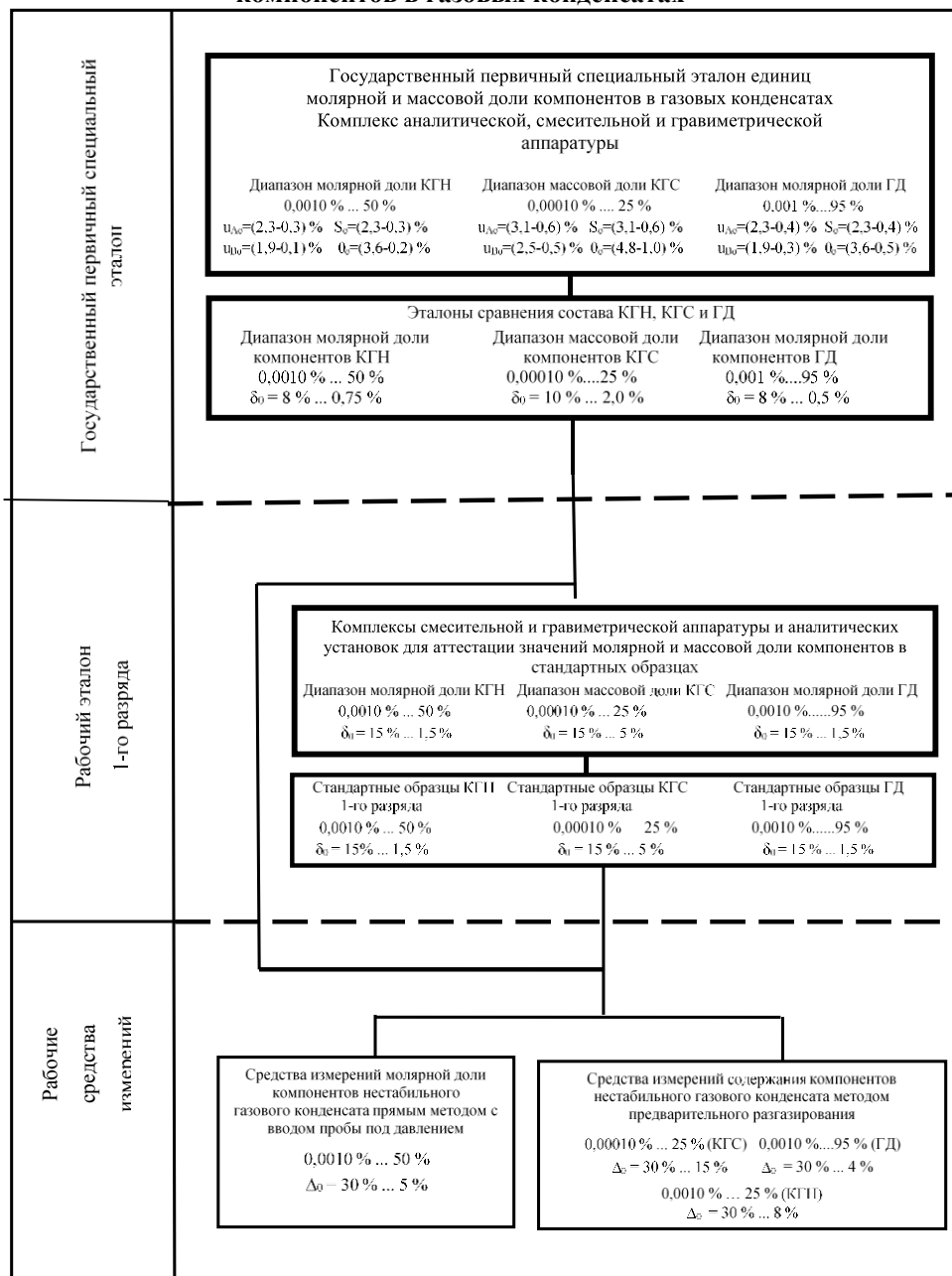
$x_{i \text{ КГН}}$ - молярная доля i -того компонента в СО нестабильного газового конденсата (КГН),

$x_{i \text{ ГД}}$ - молярная доля i -того компонента в СО ГД,

$x_{i \text{ КГС}}$ - молярная доля i -того компонента в СО КГС,

$U(x_i)$ – неопределенность аттестованного значения молярная доля i -того компонента в СО (или эталонном образце) нестабильного газового конденсата (КГН)

**Государственная поверочная схема для средств измерений содержания
компонентов в газовых конденсатах**



Воспроизведение и передача единиц содержания компонентов нестабильного газового конденсата, газа дегазации и ДК (стабильного газового конденсата) осуществляется гравиметрическим методом приготовления эталонов сравнения составов КГН, КГС и ГД, аттестуемых по процедуре приготовления, верификацией их качества хроматографическим методом и обеспечения условия сопоставимости их составов.

Приготовление ЭС осуществляется из аттестованных исходных чистых веществ в специализированных баллонах постоянного давления поршневого типа (ЭС КГН), в баллонах со специальным покрытием (ЭС ГД) и в герметизируемой стеклянной таре (ЭС КГС).

Уравнения, лежащие в основе воспроизведения и передачи единиц молярной и массовой доли компонентов газовых конденсатов

1	Аттестация чистых газов, жидкостей и твердых веществ на эталонном комплексе аналитической аппаратуры	$x_i = 100 - \left(\sum_{j=1}^n x_j \right)$ $w_i = 100 - \left(\sum_{j=1}^n w_j \right)$	x_i - молярная доля основного i -го компонента в чистом веществе, %; w_i - массовая доля основного i -го компонента в чистом веществе, %; x_j - молярная доля примесного j -го примесного компонент, %; w_j - массовая доля примесного j -го примесного компонент, %.
2	Аттестация эталонов сравнения гравиметрическим методом на эталонном комплексе гравиметрической и газосмесительной аппаратуры	$x'_i = \frac{n_i}{\sum_{i,j} n} \cdot 100; \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}$ $x'_i = \frac{n_i + 0,01 \cdot \sum_j n_j \cdot (x_i)_j}{\left[n_i + 0,01 \cdot \sum_j n_j \cdot (x_i)_j \right] + \sum_j n_j} \cdot 100$	x'_i - молярная доля i -го компонента в ЭС КГН, %; n_i - число молей i -го компонента в смеси; $\sum_{i,j} n$ - сумма молей всех компонентов в смеси; m_i - масса i -го компонента в смеси, г; M_i - молярная масса i -го компонента, г/моль; $(x_i)_j$ - молярная доля примеси i -го компонента в j -том компоненте, %; $\sum_j n_j$ - число молей всех остальных компонентов в смеси.
		$w'_i = \frac{m_i}{\sum_{i,j} m} \cdot 100$ $w'_i = \frac{m_i + 0,01 \cdot \sum_j m_j \cdot (w_i)_j}{\left[m_i + 0,01 \cdot \sum_j m_j \cdot (w_i)_j \right] + \sum_j m_j} \cdot 100$	w'_i - массовая доля i -го компонента в ЭС КГС, %; $\sum_{i,j} m$ - масса всех компонентов в смеси, г; $(w_i)_j$ - массовая доля примеси i -го компонента в j -том компоненте, %; $\sum_j m_j$ - масса всех остальных компонентов в смеси, г.

Обобщенные метрологические характеристики государственного первичного специального эталона ГЭТ ____-2016

Определяемые компоненты	Единица измерений	Диапазон измерений, %	Метрологические характеристики ГЭТ ____-2016					
			S ₀ , %	Θ ₀ , %	u _{0A} , %	u _{0B} , %	u _{0C} , %	U ₀ , приk= 2, %
Нестабильный газовый конденсат (C ₁ – C ₁₃)								
Углеводороды от C ₁ – C ₄₀	Молярная доля	0,005 - 25	1,9 – 0,4	3 – 0,4	1,9 – 0,4	1,6 – 0,2	2,5 – 0,45	5 – 0,9
Постоянные газы (N ₂ , CO ₂)		0,005 - 10	1,9 – 0,6	3 – 1,0	1,9 – 0,6	1,6 – 0,5	2,5 – 0,75	5 – 1,5
Серосодержащие компоненты		0,0010 - 50	2,3 – 0,2	3,6 – 0,2	2,3 – 0,2	1,9 – 0,1	3 – 0,22	6 – 0,45
Метанол		0,005 - 5	1,9 – 0,6	3 – 1,0	1,9 – 0,6	1,6 – 0,5	2,5 – 0,75	5 – 1,5
Нестабильный газовый конденсат (C ₁ – C ₄₀)								
Углеводороды от C ₁ – C ₄₀	Молярная доля	0,005 - 25	1,9 – 0,6	3 – 1,0	1,9 – 0,6	1,6 – 0,5	2,5 – 0,75	5 – 1,5
Постоянные газы (N ₂ , CO ₂)		0,005 - 10	1,9 – 0,6	3 – 1,0	1,9 – 0,6	1,6 – 0,5	2,5 – 0,75	5 – 1,5
Серосодержащие компоненты		0,0010 - 50	2,3 – 0,4	3,6 – 0,6	2,3 – 0,4	1,9 – 0,3	3 – 0,5	6 – 1,0
Метанол		0,005 - 5	1,9 – 0,6	3 – 1,0	1,9 – 0,6	1,6 – 0,5	2,5 – 0,75	5 – 1,5
Стабильный газовый конденсат								
Углеводороды от C ₅ – C ₄₀	Массовая доля	0,005 - 25	1,5 – 0,6	2,5 – 1,0	1,5 – 0,6	1,3 – 0,5	2,0 – 0,75	4 – 1,5
Серосодержащие компоненты		0,0001 - 25	3,1 – 0,6	4,8 – 1,0	3,1 – 0,6	2,5 – 0,5	4 – 0,75	8 – 1,5
Кислородсодержащие компоненты		0,005 - 20	1,5 – 0,6	2,5 – 1,0	1,5 – 0,6	1,3 – 0,5	2,0 – 0,75	4 – 1,5
Газ дегазации								
Углеводороды от C ₁ до C ₁₀	Молярная доля	0,005 - 95	1,5 – 0,2	3,6 – 0,6	1,5 – 0,2	1,9 – 0,3	2,4 – 0,4	5 – 0,8
Постоянные газы (N ₂ , CO ₂)		0,005 - 15	1,8 – 0,5	3,0 – 1,0	1,8 – 0,5	1,6 – 0,5	2,4 – 0,7	5 – 1,4
Серосодержащие компоненты		0,001 - 50	2,0 – 0,4	3,6 – 0,6	2,0 – 0,4	1,9 – 0,3	2,4 – 0,4	5 – 0,8

Сравнение метрологических характеристик SRM № 1494 (NIST) и ЭС КГС, аттестуемых на аппаратуре созданного ГЭТ

Наименование компонента	Формула	Массовая доля, %	Относительная расширенная неопределенность. %	
			Сертификат NIST	ГЭТ ВНИИМ
н-декан	$C_{10}H_{22}$	17,8	2,53	1,63
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	20,3	2,61	1,62
додекан	$C_{12}H_{26}$	17,9	2,46	1,63
тридекан	$C_{13}H_{28}$	16,8	2,26	1,63
тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	16,6	2,29	1,63
пентадекан	$C_{15}H_{32}$	16,2	2,28	1,63
гексадекан	$C_{16}H_{34}$	14,1	2,13	1,65
гептадекан	$C_{17}H_{36}$	13,2	2,20	1,65
октадекан	$C_{18}H_{38}$	12,19	2,30	1,66
нонадекан	$C_{19}H_{40}$	10,5	2,38	1,68
эйкозан	$C_{20}H_{42}$	10,27	4,28	1,68
тетракозан	$C_{24}H_{50}$	6,13	2,94	1,77
октакозан	$C_{28}H_{58}$	3,07	3,09	1,99
дотриаконтан	$C_{32}H_{66}$	1,758	3,41	2,32
тетрактриаконтан	$C_{34}H_{70}$	1,518	2,83	2,44

Благодарю за внимание