

Анализ результатов межлабораторных исследований хроматографического определения компонентно-фракционных составов газоконденсатных смесей, обоснование методик градуировки и обработки хроматограмм

Настоящая записка подготовлена с целью выработки и обоснования оптимальных решений по градуировке хроматографов, контролю точности и обработке хроматограмм газов сепарации (ГС) и дегазации (ГД), конденсата газового нестабильного (КГН) и дегазированного (ДК) в процессе определений компонентно-фракционных составов (КФС) газоконденсатной смеси (ГКС) и выделенных из нее продуктов сепарации и дегазации, регламентируемых разрабатываемым в настоящее время ГОСТ Р Газоконденсатная смесь. Определение компонентно-фракционного состава. Представляется, что нижеизложенные выкладки могут использоваться и при разработке других методик и нормативных документов подобного назначения.

Для решения этой задачи впервые в отечественной практике были проведены широкомасштабные экспериментальные межлабораторные исследования (МЭИ) по хроматографическому определению компонентных составов ряда шифрованных проб (по сути – стандартных образцов) – аналогов ГС, ГД, КГН и ДК, состоящих из наборов газообразных и жидких нормальных алканов и неуглеводородных газов. Участники МЭИ выполнили серии определений и предоставили полученные ими компонентные составы по используемым в каждой лаборатории методикам, а также площади пиков компонентов по результатам каждого анализа. Детальное сравнение полученных лабораториями составов с паспортными и его метрологический анализ проводился специалистами ВНИИМ им. Менделеева (разработчика и организатора МЭИ), в данной записке дано лишь общее представление по данному вопросу, а основное внимание уделено подробному анализу возможности и вариантам определения коэффициентов чувствительности компонентов (по сути - процедуры градуировки хроматографов) и обработки хроматограмм реальных проб потоков газа и конденсата на основе применения полученных градуировочных коэффициентов.

На рисунках 1 – 3 приведены относительные (в %) отклонения полученных в различных лабораториях концентраций компонентов от их паспортных значений в шифрованных пробах газа, нестабильных жидких углеводородов (НЖУ) и стабильных жидких углеводородов (СЖУ). Эти составы определены по методикам, реализованным в каждой конкретной лаборатории.

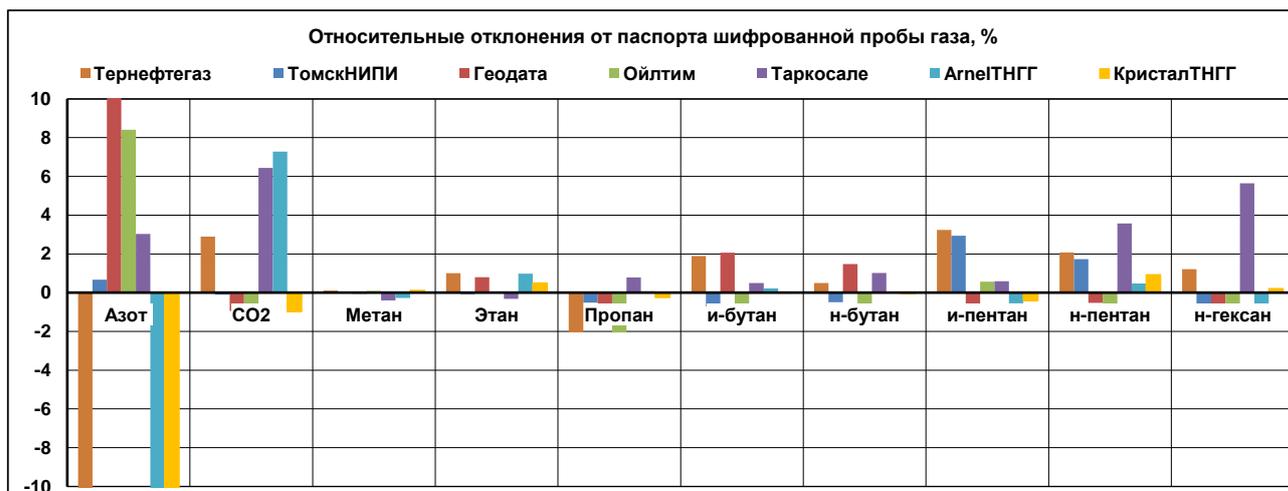


Рисунок 1 – Сравнение результатов хроматографических определений составов шифрованных проб газа (аналогов ГС и ГД)

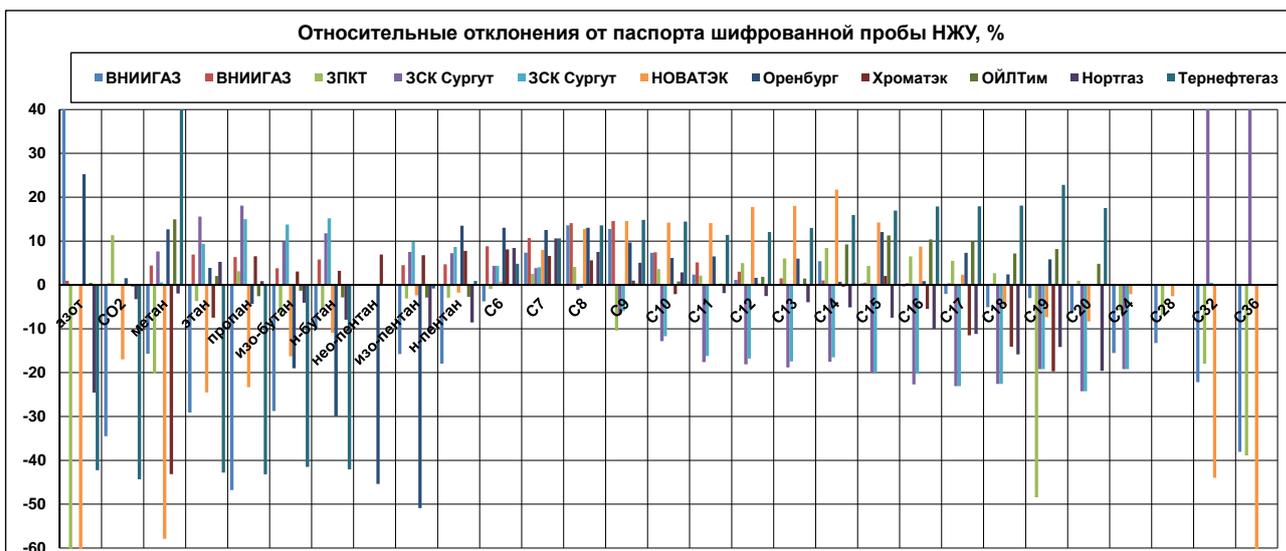


Рисунок 2 – Сравнение результатов хроматографических определений составов шифрованных проб нестабильных жидких углеводородов (аналогов КГН)

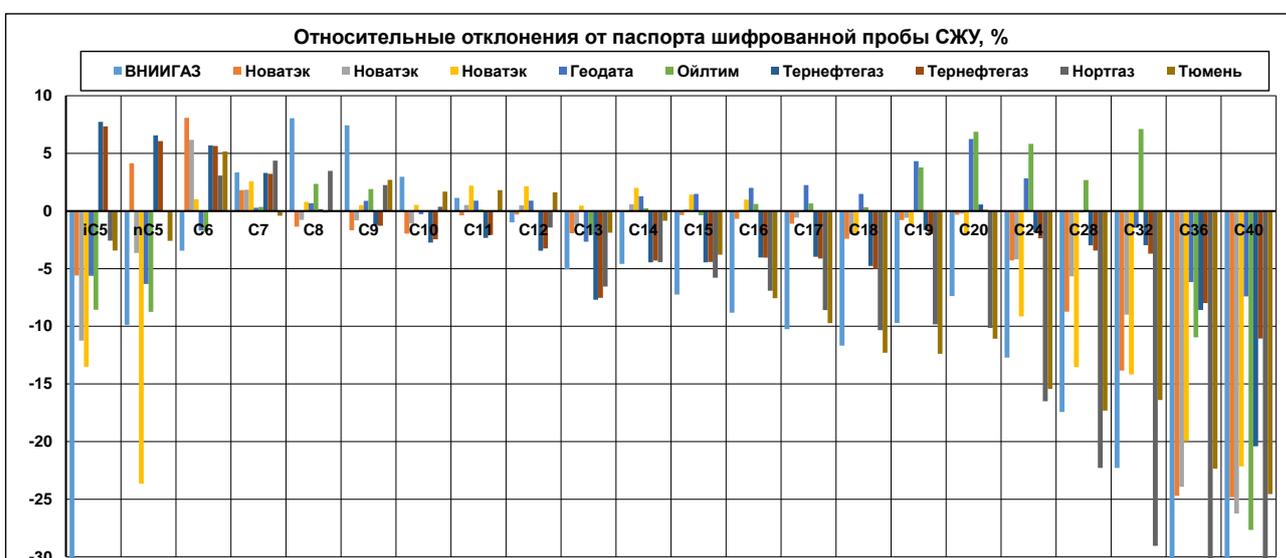


Рисунок 3 – Сравнение результатов хроматографических определений составов шифрованных проб стабильных жидких углеводородов (аналогов ДК)

В целом по углеводородным компонентам газов относительные отклонения весьма незначительны, правда в составе шифрованных проб отсутствовали компоненты тяжелее гексана, что существенно упростило задачу лабораторий, и снизило информативность полученных результатов. Для НЖУ и СЖУ разброс отклонений значительно выше, причем отклонения зафиксированы в обе стороны. Для НЖУ отрицательные и положительные отклонения на первый взгляд более-менее уравновешены, то есть средние отклонения имеют тенденцию стремления к нулю, что является позитивным фактором. Однако для СЖУ явно просматривается преобладание отрицательных отклонений в тяжелой части проб и положительного в легкой части (кроме отклонений для пентанов). Это свидетельствует об искажении определяемых составов в сторону их облегчения относительно фактических, что собственно нередко отмечалось и ранее при хроматографическом анализе реальных проб конденсатов. Наиболее вероятной причиной является неполнота испарения пробы в процессе хроматографического анализа.

Как уже отмечено выше, подробный метрологический анализ результатов сопоставления полученных лабораториями составов с паспортными составами шифрованных проб выполнялись во ВНИИМ. В данной записке представлен подробный анализ коэффициентов

чувствительности компонентов, вычисленных на базе тех же результатов хроматографического анализа шифрованных проб, по зафиксированным площадям пика компонентов.

Прежде, чем перейти к рассмотрению результатов МЭИ и сделанных на основе их анализа выводов, проанализируем в целом возможные способы градуировки.

1. Анализ возможных способов градуировки хроматографов и обработки хроматограмм многокомпонентных углеводородных смесей

Прежде всего, необходимо отметить принципиальную невозможность использования метода абсолютной градуировки при хроматографическом анализе жидких проб, причем как при градуировке в единицах массовых долей, так и долей молярных. Причина этого в непостоянстве как масс, так и числа молей во вводимых жидких пробах одинакового объема, но различного состава.

Коэффициент абсолютной градуировки (или абсолютный коэффициент чувствительности) является коэффициентом пропорциональности между количеством компонента или фракции (его массой G_i или числом молей N_i) и сигналом детектора, выраженным в виде площади пика компонента (или суммарной площади пиков компонентов фракции) на хроматограмме S_i . Соответственно, коэффициент чувствительности может быть выражен в единицах массовой $K_{\text{мас}i}$ или молярной $K_{\text{мол}i}$ доли. Указанные соотношения количества компонента (фракции) с площадями пика представлены уравнениями (1) и (2).

$$G_i = K_{\text{мас}i} \times S_i \quad (1)$$

$$N_i = K_{\text{мол}i} \times S_i \quad (2)$$

В принципе, по этим уравнениям можно рассчитать абсолютные молярные и массовые коэффициенты чувствительности для компонентов, входящих в стандартный образец (СО) известного состава, выраженного в единицах молярной и массовой доли. Для этого необходимо определить количество (массу и число молей) вколотой пробы СО. Для их определения необходимо знать объем введенной пробы (по микрошприцу или объему петли дозатора), а также плотность СО при условиях ввода и молярную массу СО. Масса компонента во введенной пробе СО определяется как произведение его массовой доли в СО g_i на массу пробы СО G , которая, в свою очередь, находится перемножением объема пробы V на ее плотность ρ при условиях ввода. Все эти соотношения представлены в уравнении (3).

$$G_i = g_i \times G = g_i \times V \times \rho \quad (3)$$

Число молей компонента во введенной пробе СО определяется как произведение его молярной доли в СО x_i на общее количество молей в пробе СО N , которое, в свою очередь, находится как отношение массы пробы G к ее молярной массе M . Учитывая, что масса пробы равна произведению ее объема на плотность при условиях ввода, получим соотношение для расчета количества молей компонента в пробе СО - уравнение (4).

$$N_i = x_i \times N = x_i \times G/M = x_i \times V \times \rho/M \quad (4)$$

Соответственно, определив по формулам (3) и (4) количества компонентов, далее при обработке хроматограммы СО с помощью уравнений (1) и (2) несложно вычислить их абсолютные коэффициенты чувствительности. Однако возникает вопрос их адекватного применения. Дело в том, что для прямого определения количества компонента в анализируемой пробе конденсата по уравнениям (1) и (2) исходя из измеренной площади пика и полученных ранее абсолютных коэффициентов чувствительности необходимо, чтобы масса анализируемой пробы и количество молей в анализируемой пробе были равны соответствующим величинам для СО, использованного при градуировке. Однако это условие в принципе не может быть выполнено, так как один и тот же объем жидких углеводородов различного состава отличается по массе и по числу молей. В подтверждении этого, в таблице 1 представлены основные характеристики КГН, в том числе массы и количество молей в 1 м^3 различных кон-

денсатов. Очевидно, что они весьма существенно отличаются (отклонения удельных на 1 м³ масс и числа молей различных КГН от средних значений приведены в нижней части таблицы). При этом общий разброс масс составляет 18,7%, а разброс количества молей даже выше - 24,2%. Соответственно, если из-за непостоянства массы вводимых проб ставится под сомнение возможность адекватного определения КФС конденсатов в массовых долях, то в виду еще большего непостоянства числа молей во вводимых пробах качественное определение КФС конденсатов в молярных долях по данному критерию тем более невозможно.

Таблица 1 – Характеристики нестабильных конденсатов различных месторождений

<i>Нестабильные конденсаты</i>	Средние значения	Ямбург	Заполярье	Уренгой	Ен-Яха	Ачимовка
Физико-химические свойства и показатели качества:						
Молекулярная масса	63,9	60,1	63,3	57,0	58,8	88,5
Плотность, 50ата, 20°С, кг/м ³	627,6	611,1	628,2	593,5	602,4	710,6
Дин.вязкость(50ата, 20°С), мПа*с	0,234	0,204	0,225	0,186	0,196	0,495
Кинем.вязкость(50ата, 20°С), мм ² /с	0,375	0,336	0,360	0,316	0,326	0,699
Упругость паров (кгс/см ²) при температурах (°С):						
-20,0	24,43	25,99	30,41	20,67	27,33	16,00
20,0	37,3	39,4	45,7	32,3	40,8	25,3
45,0	45,9	48,3	55,5	40,4	49,4	32,0
Газовый фактор, ст.м ³ /т	260	287	253	329	303	138
Температура застывания, °С	-67	-92	-83	-101	-92	-11
Температура помутнения, °С	-23	-60	-53	-55	-47	10
Количество конденсата в постоянном объеме 1 м³ при 20°С и 50кгс/см² :						
число молей, кмоль	9,82	10,17	9,92	10,41	10,24	8,03
масса, кг	627,6	611,1	628,2	593,5	602,4	710,6
Отклонения, %, кол-ва конденсата в объеме 1 м³ при 20°С и 50кгс/см² от среднего значения:						
по числу молей, моль		3,553	0,942	5,947	4,205	-18,241
по массе, кг		-2,628	0,093	-5,440	-4,008	13,230

Таким образом, исходя из представленных характеристик и выкладок, «дискриминация» определения КФС в массовых долях относительно определения в долях молярных абсолютно неправомерна. Такой подход является следствием распространения условий хроматографического анализа газов на хроматографический анализ жидких углеводородов. Дело в том, что для газов такой подход полностью правомерен, что следует из термодинамических газовых законов, и показано на примере в таблице 2. В нижней части этой таблицы представлены отклонения удельных (на 1 м³) масс и числа молей различных газов, согласно которым число молей остается практически постоянным (общий разброс этой величины составляет всего 0,04%), в то время как отклонения масс на два порядка больше и достигают весьма ощутимых величин.

Таблица 2 – Характеристики газов сепарации различных месторождений

<i>Газы сепарации</i>	Средние значения	Юрхарово скв107	ЕнЯха скв324	Уренгой скв5325	Ачимовка скв656	Ачимовка сквР703	Ачимовка скв774
Физико-химические свойства:							
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):							
30	-0,4	-24,0	6,4	2,7	-7,8	-1,6	-3,9
40	0,4	-24,7	7,6	3,6	-6,3	-0,6	-2,9
50	-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
Количество газа в постоянном объеме 1 м3 при стандартных условиях:							
число молей, моль	40,36	40,35	40,36	40,36	40,36	40,36	40,36
масса, кг	0,734	0,699	0,736	0,730	0,750	0,746	0,750
Отклонения, %, количества газа в постоянном объеме 1 м3 при стандартных условиях от среднего значения							
по числу молей, моль		-0,025	-0,001	-0,004	0,014	0,010	0,015
по массе, кг		-4,720	0,286	-0,549	2,131	1,573	2,169

Итак, в соответствии с вышеизложенными выкладками, метод абсолютной градуировки в его «классическом» варианте при хроматографическом анализе конденсатов неприемлем. При этом, поскольку предполагается полный (или почти полный) выход всех компонентов и фракций, применение внутренних или внешних стандартов в принципе не требуется. Поэтому наиболее эффективным представляется метод нормализации, но с применением градуировки для контроля и обеспечения точности определений КФС. Для осуществления градуировки необходимо проводить анализ СО известного состава и по его результатам вычислять коэффициенты чувствительности реперных компонентов (присутствующих в составе СО).

При этом необходимо констатировать, что применение градуировочных коэффициентов чувствительности в единицах массовой и молярной доля абсолютно равнозначно. Более того, между массовыми и молярными коэффициентами существует совершенно строгое и однозначное математическое соотношение, которое выводится в результате совершенно несложных и прозрачных математических преобразований представленных выше уравнений (1) – (4).

Преобразуем уравнения (1) и (2) для расчетов коэффициентов чувствительности:

$$K_{масi} = G_i/S_i \quad (5)$$

$$K_{масi} = N_i/S_i \quad (6)$$

Затем подставим в них выражения для определения масс G_i и числа молей N_i компонентов из уравнений (3) и (4):

$$K_{масi} = g_i \times V \times \rho /S_i \quad (7)$$

$$K_{молi} = x_i \times V \times \rho /M/S_i \quad (8)$$

Далее поделим правую и левую части уравнений (7) и (8), и после очевидного сокращения объема и плотности получим следующий вид соотношения массового и молярного коэффициентов чувствительности:

$$K_{масi}/K_{молi} = g_i \times M /x_i \quad (9)$$

Запишем выражение для пересчета молярного состава в массовый – массовая доля компонента равна произведению его молярной доли на молярную массу, деленному на сумму произведений молярных долей на молярные массы всех компонентов.

$$g_i = x_i \times M_i /\Sigma(x_i \times M_i) \quad (10)$$

При этом в знаменателе правой части уравнения (10) имеем общеизвестное выражение для расчета молярной массы смеси исходя из молярных долей и молярных масс ее компонентов:

$$M = \Sigma(x_i \times M_i) \quad (11)$$

Подставив выражение (11) в уравнение (10), получим:

$$g_i = x_i \times M_i / M \quad (12)$$

Далее заменим в уравнении (9) величину массовой доли на выражение (12), и проведя очевидное сокращение молярных долей компонента и молярных масс смеси, получим строгое соотношение массового и молярного коэффициентов чувствительности:

$$K_{\text{масi}}/K_{\text{моли}} = (x_i \times M_i/M) \times M / x_i = M_i \quad (13)$$

Исходя из него, можно записать выражение для определения массового коэффициента чувствительности исходя из молярного и молярной массы компонента:

$$K_{\text{масi}} = K_{\text{моли}} \times M_i \quad (14)$$

Таким образом, представленные выкладки математически однозначно подтверждают абсолютную идентичность градуировки хроматографов и применения коэффициентов чувствительности в единицах массовой и молярной доли при обработке хроматограмм. При этом возможны совершенно однозначные и адекватные пересчеты молярных коэффициентов в массовые и наоборот, то есть их полную взаимозаменяемость. Несмотря на показанную выше (с примером в таблице 1) неприемлемость метода абсолютной градуировки в его «классическом» варианте, расчеты масс и числа молей компонентов в анализируемых пробах вполне адекватно могут проводиться по уравнениям (1) и (2) с использованием полученных по результатам анализов СО коэффициентов чувствительности, но при условии последующей нормализации вычисленных количеств на 100%. Однако необходимо отметить, что как для градуировок, так и для обработки хроматограмм, более удобно применение не абсолютных, а относительных коэффициентов чувствительности. Главное преимущество заключается в приведении всех результатов к единой шкале, что дает возможность проследивать сходимость и воспроизводимость определений, в том числе и в различных лабораториях, как будет показано в следующем разделе при сводном анализе результатов МЭИ. Поэтому продолжим математические преобразования для получения соотношения относительных коэффициентов чувствительности в молярных и массовых единицах.

Относительные коэффициенты чувствительности определяются как отношения абсолютных коэффициентов данного компонента к абсолютному коэффициенту компонента, выбранного в качестве стандарта, и представленному в единицах массовой $K_{\text{масst}}$ или молярной $K_{\text{моlst}}$ доли. Обычно выбирают значимый компонент, доля которого в СО и анализируемых пробах достаточно велика для надежного определения. Соответственно, выражения для определения относительных массового $k_{\text{масi}}$ и молярного $k_{\text{моли}}$ выглядят следующим образом.

$$k_{\text{масi}} = K_{\text{масi}}/K_{\text{масst}} \quad (15)$$

$$k_{\text{моли}} = K_{\text{моли}}/K_{\text{моlst}} \quad (16)$$

Поделим правую и левую части уравнений (15) и (16), получим:

$$k_{\text{масi}}/k_{\text{моли}} = (K_{\text{масi}}/K_{\text{масst}})/(K_{\text{моли}}/K_{\text{моlst}}) \quad (17)$$

Поставим в него выражение для абсолютного массового коэффициента из уравнения (14), получим далее:

$$k_{\text{масi}}/k_{\text{моли}} = [K_{\text{моли}} \times M_i / (K_{\text{моlst}} \times M_{\text{st}})] / (K_{\text{моли}}/K_{\text{моlst}}) \quad (18)$$

Наконец, проведя очевидные сокращения абсолютных молярных коэффициентов дан-

ного компонента и компонента, выбранного в качестве стандарта, выводим простое, математически строгое и однозначное соотношение относительных массового и молярного коэффициентов чувствительности:

$$k_{\text{мас}i}/k_{\text{моли}} = M_i/M_{st} \quad (19)$$

Преобразуя его, получим прямые выражения для пересчета молярных относительных коэффициенты чувствительности в массовые – уравнение (20), и наоборот – массовых относительных коэффициентов чувствительности в молярные – уравнение (21).

$$k_{\text{мас}i} = k_{\text{моли}} \times M_i/M_{st} \quad (20)$$

$$k_{\text{моли}} = k_{\text{мас}i} \times M_{st}/M_i \quad (21)$$

Таким образом, результатом представленных выше выкладок явилось:

- обоснование абсолютной равнозначности градуировок хроматографов в единицах молярной и массовой доли и строгой математической связи молярных и массовых коэффициентов чувствительности, обеспечивающей их однозначный взаимный пересчет;
- невозможности применения метода абсолютной градуировки в его «классическом» варианте для хроматографического анализа конденсатов;
- целесообразности использования для градуировки хроматографов и обработки хроматограмм относительных молярного и массового коэффициентов чувствительности для возможности унификации значений и зависимостей коэффициентов и наглядности прослеживания сходимости и воспроизводимости градуировок и определений КФС газа и конденсата.

2. Анализ молярных и массовых коэффициентов чувствительности по результатам межлабораторных исследований

Как уже упомянуто выше, по результатам МЭИ их участниками были предоставлены площади пиков компонентов, полученные в процессе хроматографических определений шифрованных проб газа сепарации, нестабильного и дегазированного конденсатов. Составы шифрованных проб для проведенного ниже анализа были представлены в молярных долях для ГС и в массовых долях для КГН и ДК, поэтому были выполнены их стандартные пересчеты в недостающие единицы – массовые доля для ГС и молярные доли для КГН и ДК. По полученным площадям пиков компонентов и паспортным составам шифрованных проб в молярных и массовых долях не составило проблемы рассчитать условно абсолютные (на условные количества введенных проб) молярные и массовые коэффициенты чувствительности по уравнениям (5) и (6), в которых количества компонентов приравнивались их массовым и молярным долям в шифрованной пробе. После этого по уравнениям (15) и (16) рассчитывались относительные массовые и молярные коэффициенты чувствительности. Рассмотрим и проанализируем полученные результаты этих расчетов.

Хроматографические исследования шифрованных проб газа сепарации проводили шесть лабораторий, в том числе одна лаборатория (ООО «ТюменНИИгипрогаз») на двух разных хроматографах. Сводные результаты полученных относительных коэффициентов чувствительности представлены в таблице 3 и на рисунке 4.

Таблица 3 – Относительные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб газа сепарации

Лаборатория	Тернефтегаз	ТомскНИИИ	Геодата	Ойлтим	Таркосале	ArnelТНГТ	КристалТНГТ	Средние	Максимум	Минимум
Относительные (по н.бутану) молярные коэффициенты чувствительности										
Средние значения										
Азот	311,845	1,433	1,073	0,007	2,805	0,726	4,038	45,989	311,845	0,007
СО2	220,041	1,633	1,053	33,394	2,717	0,444	2,699	37,426	220,041	0,444
Метан		1,701	1,603	27,816		3,902	4,256	7,855	27,816	1,603
Этан	2,041	1,514	1,000	1,514	1,090	2,049	2,062	1,610	2,062	1,000
Пропан	1,363	1,200	1,370	1,209	1,349	1,344	1,347	1,312	1,370	1,200
н-бутан	1,004	1,042	1,010	1,030	1,022	1,018	1,008	1,019	1,042	1,004
н-бутан	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
и-пентан	0,789	0,889	0,794	0,891	0,799	0,797	0,791	0,821	0,891	0,789
н-пентан	0,768	0,841	0,784	0,857	0,775	0,787	0,782	0,799	0,857	0,768
н-гексан	0,634	0,785	0,638	0,419	0,630	0,663	0,655	0,632	0,785	0,419
Относительные (по н.бутану) массовые коэффициенты чувствительности										
Азот	149,461	1,424	1,076	0,007	2,801	0,349	1,945	22,438	149,461	0,007
СО2	166,721	1,239	0,800	25,236	2,062	0,336	2,043	28,348	166,721	0,336
Метан		0,469	0,441	7,643		1,077	1,175	2,161	7,643	0,441
Этан	1,057	0,783	0,520	0,781	0,564	1,060	1,067	0,833	1,067	0,520
Пропан	1,034	0,910	1,039	0,907	1,023	1,019	1,022	0,993	1,039	0,907
н-бутан	1,009	1,047	1,018	1,031	1,027	1,018	1,008	1,022	1,047	1,008
н-бутан	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
и-пентан	0,974	1,110	0,981	1,104	0,991	0,989	0,981	1,019	1,110	0,974
н-пентан	0,939	1,046	0,964	1,052	0,957	0,978	0,971	0,987	1,052	0,939
н-гексан	0,945	1,179	0,949	0,625	0,941	0,982	0,971	0,942	1,179	0,625

Компоненты	Средние	Максимум	Минимум
Азот	2,015	4,038	0,726
СО2	1,709	2,717	0,444
Метан	2,863	4,256	1,603
Этан	1,610	2,062	1,000
Пропан	1,312	1,370	1,200
н-бутан	1,019	1,042	1,004
н-бутан	1,000	1,000	1,000
и-пентан	0,821	0,891	0,789
н-пентан	0,799	0,857	0,768
н-гексан	0,607	0,663	0,419

Компоненты	Средние	Максимум	Минимум
Азот	1,519	2,801	0,349
СО2	1,296	2,062	0,336
Метан	0,790	1,175	0,441
Этан	0,833	1,067	0,520
Пропан	0,993	1,039	0,907
н-бутан	1,022	1,047	1,008
н-бутан	1,000	1,000	1,000
и-пентан	1,019	1,110	0,974
н-пентан	0,987	1,052	0,939
н-гексан	0,942	1,179	0,625

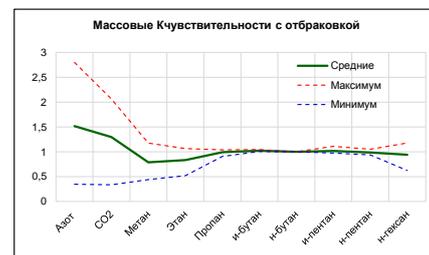
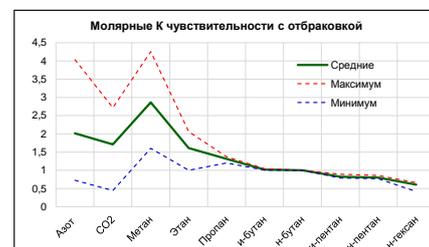
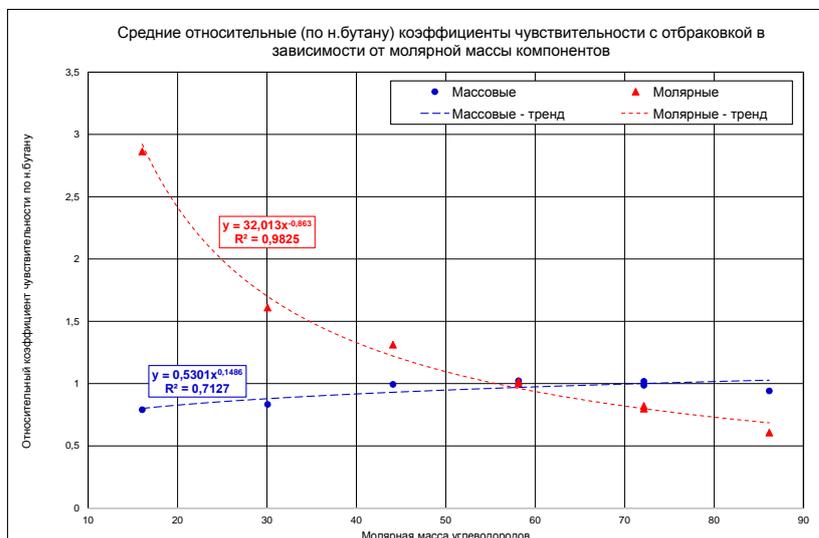


Рисунок 4 – Относительные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб газа сепарации

По полученным и представленным данным можно отметить:

- очень хорошую сходимость относительных коэффициентов чувствительности во всех лабораториях для компонентов от пропана до пентанов и достаточно хорошую сходимость для нормального гексана;
- существенно больший разброс коэффициентов для этана, еще больший для метана и очень большой для азота и углекислоты, причем для метана, азота и углекислоты можно выделить явно «вылетевшие» значения и применить процедуру отбраковки для усреднения.

После проведенного усреднения с отбраковкой, получена достаточно хорошая аппроксимация относительных коэффициентов чувствительности, описываемая, например, их степенной зависимостью от молярной массы компонентов. Это свидетельствует о существенно достаточно устойчивых закономерностях коэффициентов чувствительности и свойств компонентов.

Хроматографические исследования шифрованных проб нестабильного конденсата методом прямого ввода проб под давлением проводили четыре лаборатории. Сводные результаты полученных относительных коэффициентов чувствительности представлены на рисунке 5 и в таблице 4.

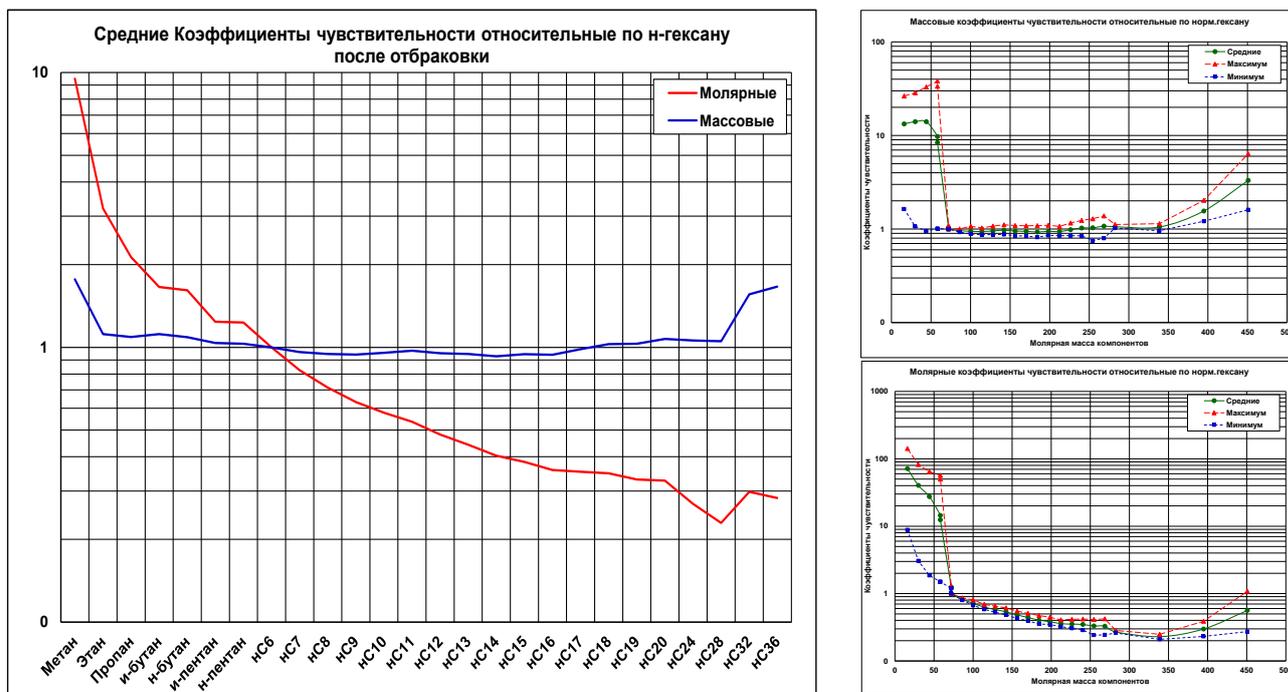


Рисунок 5 – Относительные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб нестабильного конденсата

По полученным и представленным данным можно отметить:

- очень хорошую сходимость относительных коэффициентов чувствительности во всех лабораториях для компонентов от изопентана и выше, за исключением последних двух компонентов, причем для нС₃₂ разброс значений существенно ниже, чем для нС₃₆;
- достаточно высокие разбросы для азота и углекислоты;
- непонятно высокие разбросы для метана, этана, пропана и бутанов, причем для этих компонентов можно выявить явные «вылеты» согласно общей тенденции изменений коэффициентов чувствительности от молярной массы компонентов.

После проведенной отбраковки получены усредненные значения и соотношения относительных молярных и массовых коэффициентов чувствительности, для которых характерно:

- практическое постоянство массовых коэффициентов чувствительности и близость их к «теоретической» величине равно 1 почти для всех углеводородов - от этана для нС₂₈;
- повышение массовых коэффициентов чувствительности тяжелых углеводородов;
- монотонное и довольно плавное снижение молярных коэффициентов по мере роста молярной массы углеводородов с некоторыми выбросами на «хвосте».

Таблица 4 – Относительные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб нестабильного конденсата

Лаборатория	Хроматэк	Новатэк	ЗПКТ	Тернефтегаз	Средние	Максимум	Минимум
Относительные (по нС6) массовые коэффициенты чувствительности							
Азот		27,367	46,414	36,877	36,886	46,414	27,367
СО2		16,085	38,344	37,238	30,555	38,344	16,085
Метан	1,768	8,823	21,770	20,833	13,299	21,770	1,768
Этан	1,117	7,743	22,081	25,303	14,061	25,303	1,117
Пропан	0,983	1,197	24,335	29,681	14,049	29,681	0,983
и-бутан	1,028	1,237	1,090	35,707	9,765	35,707	1,028
н-бутан	1,029	1,162	1,075	30,357	8,406	30,357	1,029
и-пентан	1,002	1,047	1,035	1,068	1,038	1,068	1,002
н-пентан	1,005	1,038	1,032	1,049	1,031	1,049	1,005
нС6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
нС7	0,998	0,930	0,967	0,948	0,961	0,998	0,930
нС8	1,011	0,890	0,954	0,931	0,946	1,011	0,890
нС9	1,019	0,876	0,955	0,913	0,941	1,019	0,876
нС10	1,065	0,880	0,958	0,916	0,955	1,065	0,880
нС11	1,098	0,881	0,971	0,941	0,973	1,098	0,881
нС12	1,076	0,852	0,945	0,936	0,952	1,076	0,852
нС13	1,071	0,848	0,936	0,927	0,945	1,071	0,848
нС14	1,071	0,822	0,916	0,904	0,928	1,071	0,822
нС15	1,075	0,873	0,932	0,897	0,944	1,075	0,873
нС16	1,013	0,921	0,934	0,889	0,939	1,013	0,889
нС17	1,123	0,982	0,944	0,889	0,985	1,123	0,889
нС18	1,191	1,058	0,972	0,888	1,027	1,191	0,888
нС19	1,226	1,082	0,959	0,855	1,030	1,226	0,855
нС20	1,311	1,098	0,992	0,894	1,074	1,311	0,894
нС24		1,044	1,073		1,059	1,073	1,044
нС28		1,086	1,019		1,052	1,086	1,019
нС32		1,869	1,250		1,559	1,869	1,250
нС36		4,959	1,664		3,312	4,959	1,664
Относительные (по нС6) молярные коэффициенты чувствительности							
Азот		84,232	142,856	113,502	113,530	142,856	84,232
СО2		31,504	75,102	72,935	59,847	75,102	31,504
Метан	9,496	47,398	116,946	111,913	71,438	116,946	9,496
Этан	3,201	22,193	63,284	72,519	40,299	72,519	3,201
Пропан	1,922	2,340	47,558	58,006	27,457	58,006	1,922
и-бутан	1,524	1,834	1,616	52,943	14,479	52,943	1,524
н-бутан	1,526	1,723	1,593	45,010	12,463	45,010	1,526
и-пентан	1,197	1,250	1,236	1,275	1,239	1,275	1,197
н-пентан	1,200	1,240	1,233	1,253	1,231	1,253	1,200
нС6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
нС7	0,858	0,800	0,832	0,815	0,826	0,858	0,800
нС8	0,763	0,671	0,719	0,703	0,714	0,763	0,671
нС9	0,685	0,589	0,641	0,613	0,632	0,685	0,589
нС10	0,645	0,533	0,580	0,555	0,578	0,645	0,533
нС11	0,605	0,486	0,536	0,519	0,536	0,605	0,486
нС12	0,544	0,431	0,478	0,473	0,482	0,544	0,431
нС13	0,501	0,396	0,438	0,434	0,442	0,501	0,396
нС14	0,465	0,357	0,398	0,393	0,403	0,465	0,357
нС15	0,436	0,354	0,378	0,364	0,383	0,436	0,354
нС16	0,385	0,351	0,355	0,339	0,358	0,385	0,339
нС17	0,403	0,352	0,338	0,319	0,353	0,403	0,319
нС18	0,403	0,358	0,329	0,301	0,348	0,403	0,301
нС19	0,393	0,347	0,308	0,274	0,331	0,393	0,274
нС20	0,400	0,335	0,302	0,273	0,328	0,400	0,273
нС24		0,266	0,273		0,269	0,273	0,266
нС28		0,237	0,222		0,230	0,237	0,222
нС32		0,357	0,239		0,298	0,357	0,239
нС36		0,843	0,283		0,563	0,843	0,283

Хроматографические исследования шифрованных проб дегазированного конденсата методом прямого ввода проб под давлением проводили шесть лабораторий. Сводные результаты полученных относительных коэффициентов чувствительности представлены в таблице 5 и на рисунке 6.

Таблица 5 – Относительные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб дегазированного конденсата

Лаборатория	ВНИИГАЗ	Новатэк	Оренбург	Геодата	ТНГ	Ойлтим	Средние	Максимум	Минимум
Относительные (по нС6) массовые коэффициенты чувствительности									
н-С5	1,433	1,172	0,489	1,042	1,096	1,083	1,052	1,433	0,489
н-С5	1,075	1,331	0,471	1,050	1,082	1,087	1,016	1,331	0,471
нС6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
нС7	0,934	0,979	1,130	0,980	1,053	0,979	1,009	1,130	0,934
нС8	0,894	0,997	1,154	0,976	1,047	0,959	1,004	1,154	0,894
нС9	0,899	0,995	1,646	0,973	1,019	0,963	1,083	1,646	0,899
нС10	0,938	0,993	1,197	0,984	1,029	0,981	1,020	1,197	0,938
нС11	0,955	0,977	1,204	0,973	1,026	0,978	1,019	1,204	0,955
нС12	0,976	0,976	1,219	0,973	1,028	0,980	1,025	1,219	0,973
нС13	1,019	0,991	1,282	1,009	1,064	0,998	1,060	1,282	0,991
нС14	1,014	0,975	1,249	0,969	1,053	0,979	1,040	1,249	0,969
нС15	1,043	0,980	1,266	0,967	1,085	0,983	1,054	1,266	0,967
нС16	1,061	0,984	1,230	0,962	1,129	0,973	1,056	1,230	0,962
нС17	1,079	0,993	1,334	0,960	1,156	0,972	1,082	1,334	0,960
нС18	1,096	1,013	1,371	0,967	1,189	0,975	1,102	1,371	0,967
нС19	1,072	1,005	1,349	0,941	1,190	0,942	1,083	1,349	0,941
нС20	1,044	1,013	1,303	0,924	1,172	0,916	1,062	1,303	0,916
нС24	1,108	1,091	1,317	0,954	1,234	0,901	1,101	1,317	0,901
нС28	1,174	1,147	1,278	0,982	1,274	0,897	1,125	1,278	0,897
нС32	1,264	1,162	1,330	0,994	1,271	0,826	1,141	1,330	0,826
нС36	1,614	1,262	1,429	1,044	1,370	1,042	1,294	1,614	1,042
нС40	4,865	1,334	4,760	1,058	1,506	1,292	2,469	4,865	1,058
Относительные (по нС6) молярные коэффициенты чувствительности									
н-С5	1,712	1,400	0,584	1,245	1,309	1,293	1,257	1,712	0,584
н-С5	1,283	1,590	0,563	1,254	1,293	1,298	1,214	1,590	0,563
нС6	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
нС7	0,803	0,842	0,972	0,843	0,906	0,842	0,868	0,972	0,803
нС8	0,674	0,752	0,871	0,736	0,790	0,724	0,758	0,871	0,674
нС9	0,604	0,669	1,106	0,654	0,685	0,647	0,727	1,106	0,604
нС10	0,568	0,602	0,725	0,596	0,623	0,594	0,618	0,725	0,568
нС11	0,527	0,539	0,664	0,536	0,566	0,539	0,562	0,664	0,527
нС12	0,494	0,494	0,617	0,492	0,520	0,496	0,519	0,617	0,492
нС13	0,476	0,463	0,599	0,471	0,497	0,466	0,496	0,599	0,463
нС14	0,441	0,424	0,543	0,421	0,457	0,425	0,452	0,543	0,421
нС15	0,423	0,398	0,514	0,392	0,440	0,399	0,428	0,514	0,392
нС16	0,404	0,374	0,468	0,366	0,430	0,370	0,402	0,468	0,366
нС17	0,387	0,356	0,478	0,344	0,414	0,348	0,388	0,478	0,344
нС18	0,371	0,343	0,464	0,328	0,403	0,330	0,373	0,464	0,328
нС19	0,344	0,323	0,433	0,302	0,382	0,302	0,348	0,433	0,302
нС20	0,319	0,309	0,398	0,282	0,357	0,279	0,324	0,398	0,279
нС24	0,282	0,278	0,335	0,243	0,314	0,229	0,280	0,335	0,229
нС28	0,256	0,250	0,279	0,214	0,278	0,196	0,246	0,279	0,196
нС32	0,242	0,222	0,254	0,190	0,243	0,158	0,218	0,254	0,158
нС36	0,274	0,215	0,243	0,177	0,233	0,177	0,220	0,274	0,177
нС40	0,745	0,204	0,729	0,162	0,231	0,198	0,378	0,745	0,162

По полученным и представленным данным можно отметить:

- достаточно хорошую сходимость относительных коэффициентов чувствительности во всех лабораториях для компонентов от нормального гексана и выше, за исключением последнего компонента нС₄₀;
- некоторое плавное ухудшение сходимости коэффициентов чувствительности наиболее тяжелых компонентов после нС₂₀;
- заметный разброс коэффициентов чувствительности для пентанов, причем с возможностью фиксации явных «вылетов» с целью их отбраковки;
- приемлемую «близость» массовых коэффициентов чувствительности к «теоретическому» значению, равному 1, причем с монотонным незначительным ростом по мере повышения молярной массы углеводородов, что тоже вполне коррелирует с теорией (зависимости коэффициента чувствительности от соотношения углерод/водород в молекулах углеводорода).

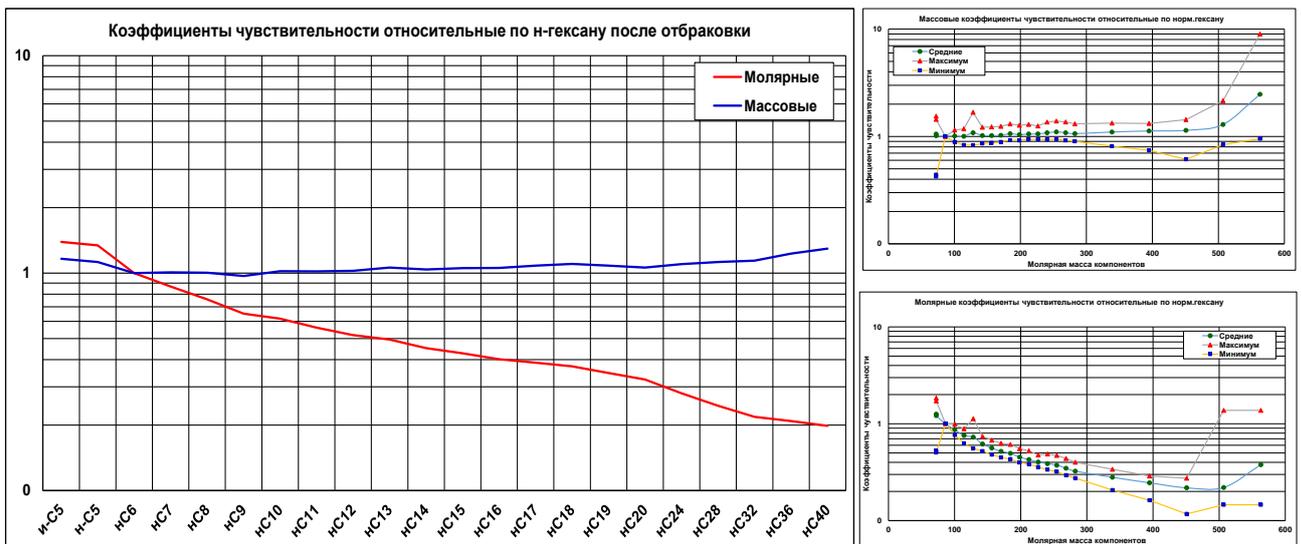


Рисунок 6 – Относительные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб дегазированного конденсата

Весьма интересным результатом является сводное усреднение относительных коэффициентов чувствительности углеводородных компонентов для всех исследованных флюидов – ГС, КГН и ДК. Такое усреднение было выполнено с применением небольших коэффициентов коррекции для метана и углеводородов nC_{32} и nC_{36} , для которых простое усреднение дает явные выбросы из общей тенденции. При этом усреднение выполнено для молярных коэффициентов, для которых существует устойчивая монотонная тенденция, а массовые коэффициенты рассчитаны из усредненных молярных по уравнению (20). Графические интерпретации усредненных таким образом молярных и массовых коэффициентов чувствительности представлены на рисунке 7.

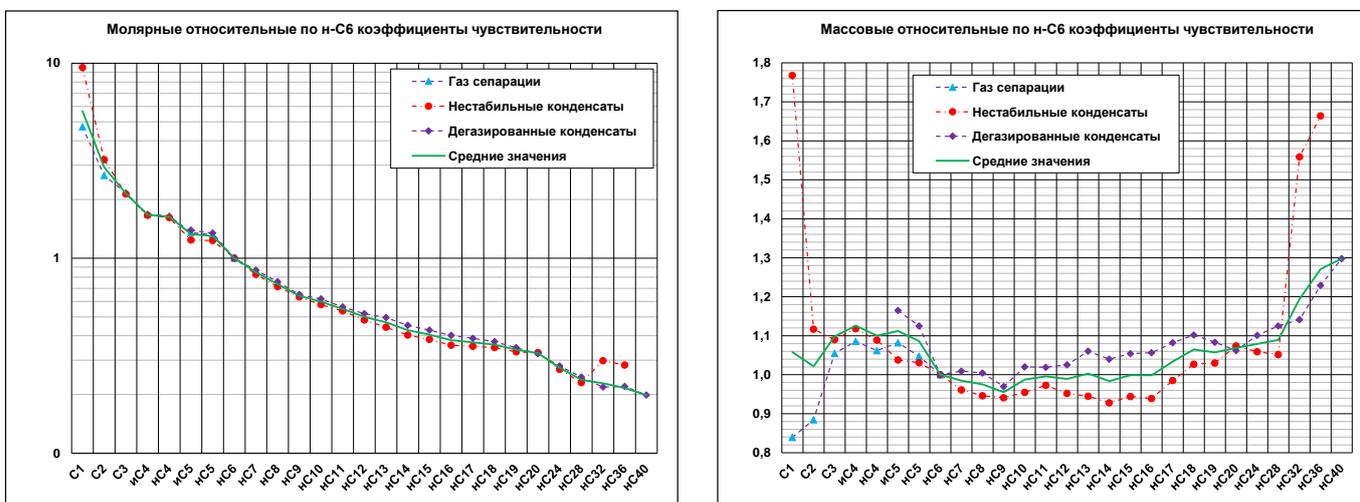


Рисунок 7 – Усредненные относительные молярные коэффициенты чувствительности по результатам хроматографических определений шифрованных проб ГС, КГН и ДК

Согласно данному представлению, существует достаточно строгая общая тенденция и весьма приемлемое соответствие относительных коэффициентов чувствительности углеводородных компонентов при хроматографических определениях составов различных флюидов (газа, стабильного и дегазированного конденсатов) в различных лабораториях на разных хроматографах. Это дает основание при выполнении градуировок хроматографов добиваться проявления подобных соотношений градуировочных коэффициентов, а в случае невозможности получения таких результатов ставить под сомнение их достоверность, и выявлять причины нарушений закономерностей.

По рисунку 7 необходимо также отметить, что практически для всех углеводородов от метана до nC_{28} включительно величины усредненных массовых относительных коэффициентов чувствительности отклоняются от «теоретического» значений, равного 1, не более, чем на 10% (чуть большее отклонение получено для изобутана и изопентана).

Что касается резкого роста величин коэффициентов для наиболее тяжелых углеводородов, то с большой долей вероятности его можно объяснить неполнотой испарения этих компонентов. Согласно уравнений (5) и (6), коэффициент чувствительности определяется площадью пика и количеством детектируемого компонента. При этом количество компонента при расчете задается его долей в шифрованной пробе (стандартном образце при проведении градуировки), а площадь пика зависит не от этого количества, а от того, что попало в детектор. В случае неполного испарения, в детектор попадает только часть введенного компонента, при этом площадь пика естественно снижается (знаменатель указанных расчетных формул), а в числителе остается полное количество согласно его концентрации в пробе. При этом полученные коэффициенты чувствительности естественно завышаются.

Таким образом, анализируя результаты градуировки хроматографов, можно выявлять в том числе тяжелые компоненты (и, соответственно, температуры кипения фракций при определениях реальных проб), для которых полное испарение при данном режиме не достигается. Однако достоверно судить о таких искажениях можно лишь по массовым коэффициентам чувствительности – существенному повышению их значений в области тяжелых углеводородов. Для молярных коэффициентов в силу их монотонного снижения такие тенденции в явном виде не просматриваются. Это еще одно свидетельство в пользу обязательной градуировки хроматографов как в молярных, так и в массовых единицах, причем целесообразно ее выполнять не только для конденсатов, но и для газов.

Представленные результаты МЭИ и выявленные в результате их анализа тенденции и закономерности, а также приведенные в части 1 данной записки математические выкладки, свидетельствуют о целесообразности не ограничиваться при проведении градуировок получением значений коэффициентов для отдельных компонентов, а выстраивать их закономерности от молярных масс, а лучше от температур кипения компонентов (коррелируемых со временами удерживания на хроматограммах). Эти закономерности (интерполяционные таблицы, графики, уравнения аппроксимации) затем должны использоваться при обработке хроматограмм реальных проб газов и конденсатов.

Однако при переходе от индивидуальных градуировочных компонентов к определяемым фракциям углеводородов согласно существующей практике имеется весьма распространенный источник ошибок, на анализе которого хотелось бы остановиться поподробнее.

3. Анализ способов присвоения свойств узким фракциям при обработке хроматограмм многокомпонентных углеводородных смесей

В настоящее время при определении компонентно-фракционных составов газов и углеводородных конденсатов используется два основных формата представления узких фракций – псевдокомпонентов: ранжируемых по диапазонам температур кипения ($T_{кип}$) или по числу атомов углерода (ЧАУ). В первом случае строится зависимость температур кипения компонентов от времен их удерживания, по которой производится разметка хроматограмм – установка реперных точек, между которыми проводится интегрирование пиков компонентов, входящих в узкие фракции - псевдокомпоненты. Во втором случае хроматограммы размечаются по пикам нормальных алканов – фракция начинается сразу после завершения пика одного нормального алкана (предыдущей фракции) и содержит все пики, включая следующий нормальный алкан (текущей фракции). Все компоненты таких фракций имеют условно одинаковые числа атомов углерода, равные числу атомов углерода у завершающих фракции нормальных алканов (фактически же для ароматических и нафтеновых углеводородов это правило обычно нарушается).

Фактически, никакой принципиальной разницы в таких способах разметки хроматограмм нет, отличие этих фракций заключается лишь в нанесении реперных точек. При этом, нормальные алканы имеют совершенно определенные значения температур кипения, поэтому и фракции по ЧАУ также имеют совершенно строгие диапазоны температур кипения, соответствующие температурам кипения нормальных алканов. Поэтому, для фракций по ЧАУ, так же, как и для фракций по Ткип, логично оперировать средними температурами кипения, согласно которым устанавливать для этих псевдокомпонентов физико-химические свойства (в частности – молярные массы) и определять относительные коэффициенты чувствительности. Однако «исторически» существует практика приравнивания свойств фракций по ЧАУ (молярных масс, температур кипения и пр.) свойств соответствующих нормальных алканов, что в принципе не корректно и приводит к существенным ошибкам. Предлагается также при обработке хроматограмм использовать для фракций по ЧАУ (а также и для фракций по Ткип) градуировочные коэффициенты, полученные для соответствующих нормальных алканов, что также некорректно, особенно для молярных коэффициентов чувствительности. Продемонстрируем это на наглядных примерах.

Специалистами ООО «ТюменНИИгипрогаз» предоставлены подробные компонентные составы конденсатов Ямбургского и Заполярного месторождений, в которых идентифицированы все индивидуальные углеводороды до C₁₀, с температурами кипения до 180°C. По этим составам скомпонованы индивидуальные составы фракций по ЧАУ от C₆ до C₁₀ включительно и фракций по Ткип от 45-60 до 170-180 включительно. Имея эти составы и справочные свойства входящих во фракции индивидуальных углеводородов, несложно с абсолютной точностью рассчитать средневзвешенные температуры кипения и истинные молярные массы перечисленных фракций. Для сравнения, рассчитаны средние арифметические температуры кипения указанных фракций и соответствующие им молярные массы с помощью интерполяции зависимости молярных масс нормальных алканов от их температур кипения, а также для сравнения свойства этих фракций приравнены свойствам соответствующих нормальных алканов. Результаты этих расчетов приведены в таблице 6 и на рисунке 8.

Таблица 6 – Сравнение свойств «истинных» (по индивидуальным составам) и рассчитанных другими способами свойств узких фракций по ЧАУ

Узкие фракции по числу атомов углерода	Фрак С6	Фрак С7	Фрак С8	Фрак С9	Фрак С10
Молярная масса по индивидуальному составу	85,3	92,8	105,4	122,2	136,7
Средневзвешенная Ткипения по индивидуальному составу	64,0	86,7	111,5	141,6	165,3
Молярная масса по средневзвешенной Ткипения	84,1	94,7	106,9	123,1	137,0
Отклонение, %, молярной массы по средневзвешенной Ткип	-1,34	1,98	1,48	0,75	0,18
Средняя арифметическая Ткипения фракции	52,5	83,6	112,5	138,6	162,7
Молярная масса по Ткипения средарифметической	79,2	93,2	107,4	121,4	135,4
Отклонение, %, молярной массы по средарифметической Ткип	-7,09	0,42	1,94	-0,59	-0,99
Молярная масса по нормальному алкану фракции	86,2	100,2	114,2	128,3	142,3
Отклонение, %, молярной массы по нормальному алкану	1,07	7,93	8,39	4,98	4,06

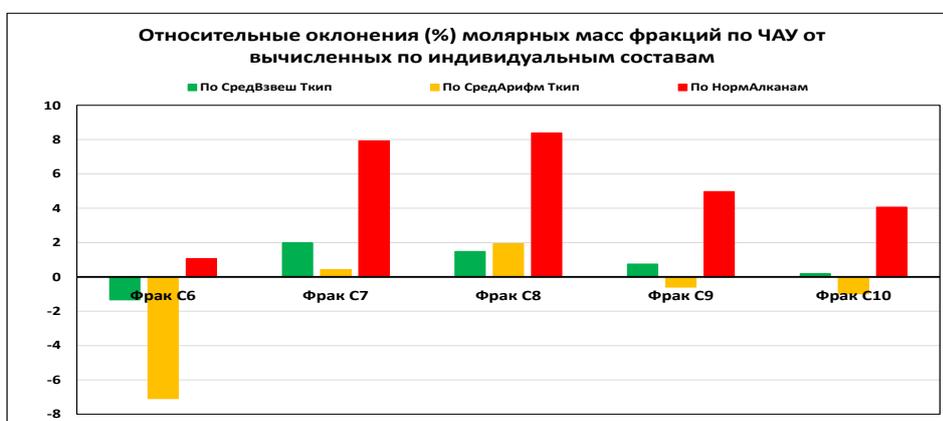


Рисунок 8 – Сравнения молярных масс фракций по ЧАУ

Очевидно, что наиболее грубые ошибки возникают в случае придания узким фракци-

ям свойств соответствующих нормальных алканов. При использовании средневзвешенных и среднеарифметических температур кипения принципиальной разницы в точности расчетов не отмечается. Таким образом, необходимо молярные массы любых узких фракций – псевдокомпонентов, как по Ткип, так и по ЧАУ, определять по их средним температурам кипения с использованием имеющихся трендов зависимостей свойств углеводородов от температур кипения.

Аналогичный пример некорректности задания коэффициентов чувствительности фракций по значениям коэффициента чувствительности соответствующих нормальных алканов при обработке хроматограмм представлен на рисунке 9. В этом случае по тем же «истинным» (рассчитанным по индивидуальным составам) температурам кипения узких фракций с помощью представленных выше градуировочных зависимостей (по результатам МЭИ) вычислены «истинные» относительные коэффициенты чувствительности фракций и показаны в сравнении с коэффициентами чувствительности, принятыми по соответствующим нормальным алканам.

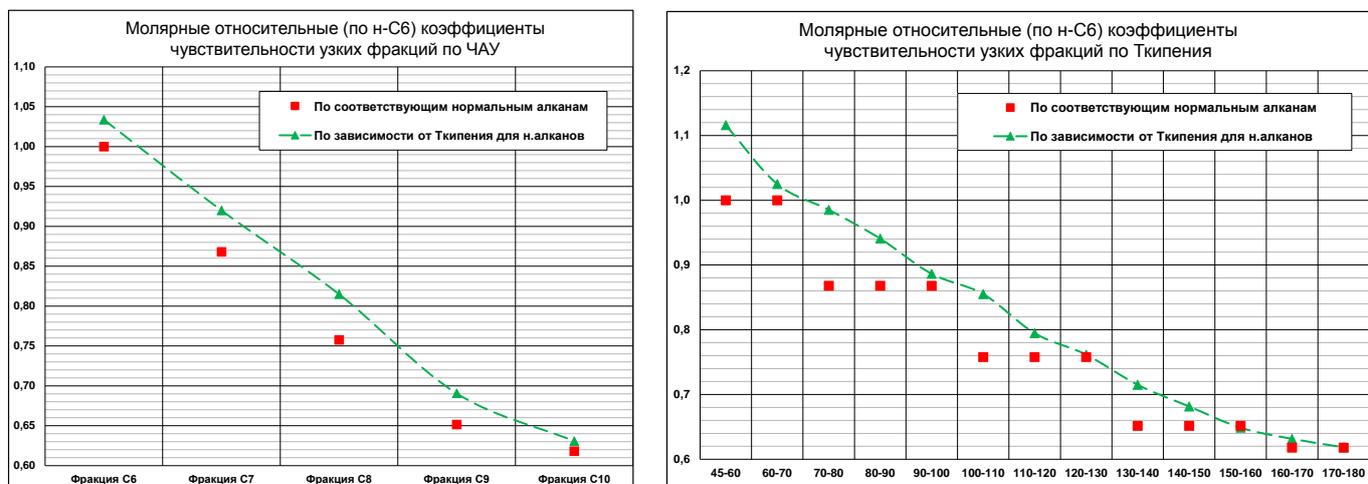


Рисунок 9 – Сравнения коэффициентов чувствительности узких фракций

Очевидно, что при градуировке по молярным коэффициентам чувствительности, их значения резко занижаются, если использовать для фракций величины, полученные для соответствующих нормальных алканов, по сравнению с использованием зависимости коэффициентов чувствительности, выстроенной для тех же нормальных алканов от температур их кипения. Данный вывод необходимо использовать при разработке методики обработки хроматограмм реальных проб углеводородных смесей.

4. Обоснование возможности и целесообразности градуировки и прямого определения составов многокомпонентных углеводородных смесей в единицах массовой доли

Исходя из всего вышеизложенного очевидно, что не существует принципиальной разницы в методах и точности градуировок хроматографов и прямых хроматографических определений составов конденсатов (а также и газов на пламенно-ионизационных детекторах) в молярных и массовых долях. Более того, существует однозначное математическое соотношение молярных и массовых коэффициентов чувствительности, поэтому градуировку хроматографов, и обработку хроматограмм для определения КФС реальных проб можно выполнять в единицах массовой доли, как минимум, с той же точностью, что и в единицах молярной доли.

Однако существует мнение, что градуировку и определение составов конденсатов следует проводить только в единицах молярной доли, поскольку выполнение этих операций в единицах массовой доли приведет к существенной потере точности. При этом КФС конденсатов в массовых долях предлагают определять исключительно пересчетом из полученного по хроматограмме молярного состава, присваивая молярным массам фракций значения

молярных масс соответствующих нормальных алканов. В связи с этим, попробуем доказать обратное на конкретном примере.

С этой целью проведем расчетный эксперимент с вышеупомянутыми индивидуальными составами конденсатов Заполярного и Ямбургского месторождений. Как уже сказано выше, для этих конденсатов идентифицированы все углеводороды до C_{10} включительно (с температурами кипения до $180^{\circ}C$) и определены их массовые доли. Поскольку для всех этих углеводородов известны абсолютно точные значения молярных масс, не представляет сложности пересчитать их массовые содержания в молярные доли с идентичной точностью. В результате получаем индивидуальные составы конденсатов в массовых и молярных долях, точность которых абсолютно одинакова и определяется точностью исходного хроматографического определения индивидуальных составов в массовых долях по применяемой для этой цели методике.

Далее суммируем молярные и массовые доли индивидуальных углеводородов в соответствии с их отнесением к фракциям по Ткип и по ЧАУ, в результате чего получаем два формата КФС в молярных и массовых долях, точность которых также абсолютно идентична.

После этого проведем стандартную процедуру обработки хроматограмм по площадям пиков компонентов и фракций в соответствии с разметкой по формату определяемого КФС. Площади пиков фракций равны суммарным площадям пиков входящих в их состав индивидуальных углеводородов. С целью получения молярных и массовых относительных коэффициентов чувствительности для данного расчета используем сглаженные отбракованные аппроксимированные зависимости усредненных коэффициентов по вышеизложенным результатам МЭИ. При этом КФС в молярных долях определим непосредственно по градуировочным коэффициентам (относительным молярным коэффициентам чувствительности), а КФС в массовых долях двумя способами: непосредственно по градуировочным коэффициентам (относительным массовым коэффициентам чувствительности) и рекомендуемым пересчетом из молярных долей компонентов. При этом пересчет проведем также двумя способами: с использованием молярных масс фракций, полученных интерполяцией зависимости молярных масс нормальных алканов от температуры кипения, и рекомендуемым способом – присваивая фракциям молярные массы соответствующих нормальных алканов. Результаты всех перечисленных вычислений сравниваем с исходными КФС, полученными по индивидуальному составу конденсата, который в данном примере принимаем за истинный.

Результаты проведенного таким способом расчетного эксперимента представлены в таблице 7 и на рисунках 10 и 11.

В таблице 7 показаны прямые расчеты молярного и массового КФС в форматах по Ткип и по ЧАУ по градуировочным коэффициентам - относительным коэффициентам чувствительности. Справа приведены исходные КФС в тех же форматах, полученные непосредственно по индивидуальному составу в молярных и массовых долях, и отклонения от них составов, полученных по градуировочным коэффициентам.

На рисунках 10 и 11 слева показаны вычисленные относительные отклонения по модулю (абсолютные значения относительных отклонений) молярных и массовых долей компонентов и фракций, рассчитанных по коэффициентам чувствительности, от исходных значений, найденных по индивидуальному составу. Справа на этих рисунках приведены расхождения (относительные отклонения по модулю) массовых долей компонентов и фракций, полученных перечисленными выше способами, от их исходных значений по индивидуальному составу.

Таблица 7 – Расчет молярного и массового КФС легкой фракции конденсата Заполярного месторождения по относительным коэффициентам и сравнение их с КФС, полученными по индивидуальным составам

Компоненты, фракции	Температура кипения, °С	Молярные массы	Площади пиков	Коэффициенты чувствительности.		Доли компонентов %	
				Молярные	Массовые	Молярные	Массовые
Метан	-161,5	16,0	13166	5,473	1,019	0,0838	0,0143
Этан	-88,6	30,1	209482	2,930	1,022	0,7138	0,2288
Пропан	-42,1	44,1	1561678	1,999	1,023	3,6310	1,7070
Изобутан	-11,7	58,1	1655662	1,514	1,021	2,9159	1,8068
Норм.бутан	-0,5	58,1	4160724	1,509	1,018	7,3025	4,5250
Изопентан	25,3	72,2	4086169	1,210	1,013	5,7488	4,4219
Норм.пентан	35,0	72,2	5237146	1,203	1,007	7,3237	5,6333
45-60	52,5	79,2	962328	1,101	1,003	1,2318	1,0316
60-70	65,8	84,9	9195726	1,018	1,001	10,8882	9,8307
70-80	75,4	89,3	3433472	0,969	1,000	3,8671	3,6683
80-90	85,9	94,3	4483304	0,919	1,000	4,7912	4,7897
90-100	95,6	98,9	10046629	0,873	1,000	10,2020	10,7329
100-110	105,2	103,7	10234336	0,834	1,000	9,9214	10,9331
110-120	115,4	108,9	8654348	0,794	1,000	7,9918	9,2449
120-130	125,4	114,1	5554224	0,755	1,000	4,8786	5,9330
130-140	135,2	119,6	5896834	0,723	1,000	4,9576	6,2986
140-150	145,4	125,2	4331088	0,689	1,000	3,4724	4,6260
150-160	155,5	131,1	5559465	0,658	0,999	4,2521	5,9316
160-170	165,4	137,0	4851271	0,628	0,996	3,5443	5,1645
170-180	175,3	143,0	3274247	0,599	0,994	2,2818	3,4781

КФС по инд.составу ТНГГ		Отклонения, %, Градуировка/ИндСостав	
Молярные	Массовые	Молярные	Массовые
0,0821	0,0141	2,119	1,670
0,6966	0,2243	2,468	2,018
3,5410	1,6720	2,541	2,091
2,8482	1,7726	2,380	1,930
7,1576	4,4547	2,024	1,578
5,6633	4,3749	1,511	1,076
7,2582	5,6071	0,903	0,466
1,2450	1,0303	-1,060	0,126
10,6698	9,8454	2,047	-0,149
4,0551	3,6760	-4,636	-0,212
5,1331	4,8000	-6,661	-0,215
10,0822	10,7564	1,188	-0,219
10,2870	10,9574	-3,554	-0,223
7,8472	9,2658	1,842	-0,226
4,8841	5,9466	-0,113	-0,229
4,9471	6,3134	0,213	-0,234
3,4623	4,6371	0,292	-0,240
4,2500	5,9522	0,051	-0,347
3,5724	5,1940	-0,786	-0,568
2,3177	3,5056	-1,549	-0,783
Разброс, %		9,202	2,873

Компоненты, фракции	Температура кипения, °С	Молярные массы	Площади пиков	Коэффициенты чувствительности.		Доли компонентов %	
				Молярные	Массовые	Молярные	Массовые
Метан	-161,5	16,0	13166	5,473	1,019	0,0821	0,0143
Этан	-88,6	30,1	209482	2,930	1,022	0,6997	0,2287
Пропан	-42,1	44,1	1561678	1,999	1,023	3,5598	1,7063
Изобутан	-11,7	58,1	1655662	1,514	1,021	2,8587	1,8061
Норм.бутан	-0,5	58,1	4160724	1,509	1,018	7,1592	4,5231
Изопентан	25,3	72,2	4086169	1,210	1,013	5,6360	4,4201
Норм.пентан	35,0	72,2	5226434	1,203	1,007	7,1653	5,6194
ФракС6	51,9	78,9	10167638	1,105	1,003	12,8049	10,8966
ФракС7	83,6	93,2	17835613	0,930	1,000	18,9088	19,0467
ФракС8	112,0	107,2	24526651	0,807	1,000	22,5679	26,1895
ФракС9	138,2	121,2	13371548	0,713	1,000	10,8693	14,2765
ФракС10	162,5	135,3	10586535	0,637	0,997	7,6883	11,2728

КФС по инд.составу ТНГГ		Отклонения, %, Градуировка/ИндСостав	
Молярные	Массовые	Молярные	Массовые
0,0821	0,0141	0,115	1,627
0,6966	0,2243	0,457	1,975
3,5410	1,6720	0,529	2,048
2,8482	1,7726	0,370	1,887
7,1576	4,4547	0,022	1,535
5,6633	4,3749	-0,481	1,033
7,2429	5,5957	-1,071	0,424
11,9288	10,8860	7,345	0,098
19,1420	19,0957	-1,218	-0,256
23,1078	26,2594	-2,337	-0,266
10,8653	14,3162	0,037	-0,278
7,7245	11,3345	-0,469	-0,544
Разброс, %		9,682	2,592

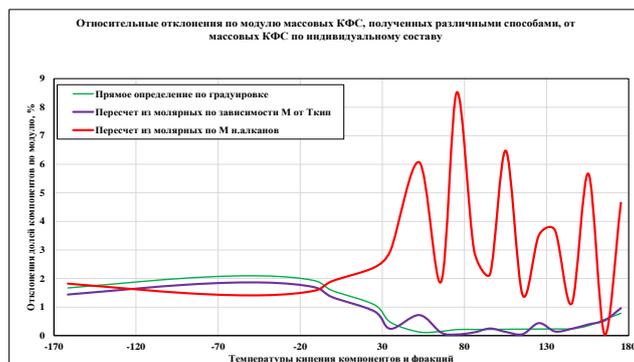
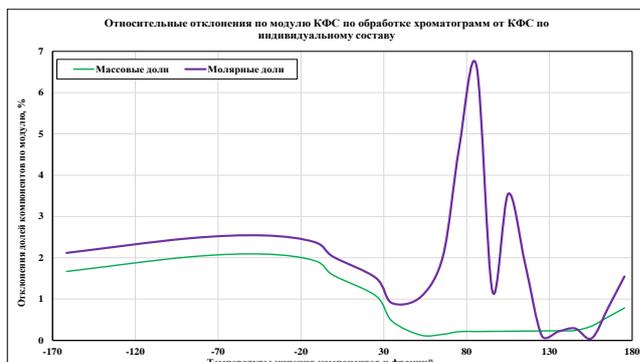


Рисунок 10 – Сравнение расчетных КФС по Т кипения с КФС по индивидуальному составу

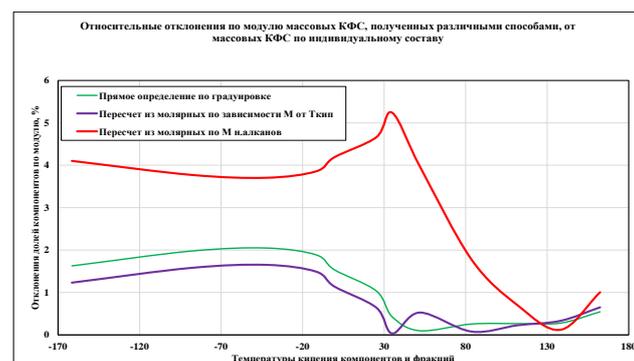
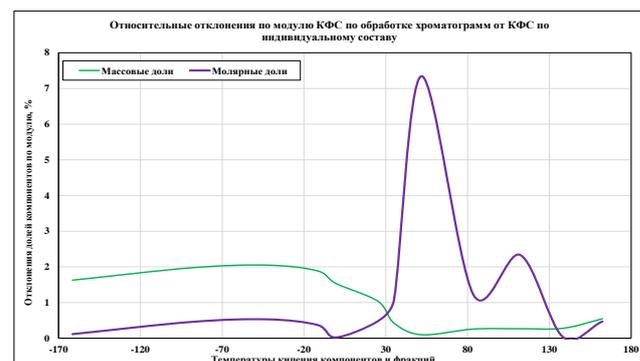


Рисунок 11 – Сравнение расчетных КФС по ЧАУ с КФС по индивидуальному составу

Из продемонстрированных материалов очевидно, что точность определения КФС в массовых долях методом прямой градуировки по относительным массовым коэффициентам чувствительности, как минимум, не уступает точности аналогичного определения КФС в молярных долях - отклонения рассчитанных таким способом составов от исходного (принятого за истину) КФС конденсата достаточно близки. Более того, отклонения молярных составов даже несколько выше для КФС по Ткип, и для обоих форматов составов имеют больший разброс, что объясняется более высокой чувствительностью молярных коэффициентов к температуре кипения фракций в виду их весьма выраженной зависимости, в то время как на массовые коэффициенты температуры кипения фракций практически не влияют.

Что касается пересчета полученных по градуировочным коэффициентам молярных составов в массовые, то в случае применения построенной для нормальных алканов зависимости молярной массы от температуры кипения, пересчитанный КФС практически идентичен по точности составу, определенному методом прямой градуировки. Однако в случае рекомендуемого присвоения фракциям молярных масс соответствующих нормальных алканов происходит значительное искажение КФС – отклонения массовых долей компонентов и фракций от исходных значений резко возрастают – см. красные линии на рис. 10 и 11.

Таким образом, все вышеизложенное свидетельствует о возможно, целесообразности и даже необходимости прямого равнозначного определения КФС многокомпонентных углеводородных смесей в массовых и молярных долях методом прямой градуировки по соответствующим массовым и молярным относительным коэффициентам чувствительности. Причем такое определение возможно, и в некоторых случаях необходимо проводить не только для конденсата, но и газа. В частности, это требуется для наиболее строгой сшивки составов газа сепарации и КГН при вычислении КФС газоконденсатной смеси, и для сшивки составов газа дегазации и ДК при вычислении КФС КГН. В этом случае молярные градуировочные коэффициенты для газов требуется пересчитать по формуле (20) в массовые относительные коэффициенты чувствительности, и далее выполнять по ним непосредственные определения КФС в массовых долях.

Необходимо также отметить недопустимость присвоения фракциям, как по Ткип, так и по ЧАУ (несмотря на исторически сложившуюся практику упрощения) коэффициентов чувствительности и физикохимических свойств (температур кипения, молярных масс и пр.) соответствующих нормальных алканов, поскольку это заведомо приводит к значительным искажениям определяемых составов и свойств. Необходимо для фракций находить их средние температуры кипения, и далее определять коэффициенты чувствительности, молярные массы и, при необходимости, другие свойства по зависимостям соответствующих коэффициентов и свойств, полученных для компонентов градуировочных смесей, как минимум – нормальных алканов.

Средние температуры кипения фракций, в первом приближении, можно определять как средние арифметические значения начала и конца их кипения. Для фракций по Ткип начало и конец кипения совпадают с их номинальными значениями в обозначении. Для фракций по ЧАУ средние температуры кипения можно определять как средние значения между температурами кипения нормального алкана предыдущей и текущей фракции. Для повышения точности определений следует определять не среднеарифметические, а средневзвешенные температуры кипения фракций. В этой связки представляет интерес разработка в программном обеспечении по обработке хроматограмм (интеграторе пиков) разработать опцию определения средневзвешенных времен удерживания суммарных пиков фракций согласно выполненной разметке. Создание такой опции особой сложности не представляет – необходимо в процессе интегрирования площадей пиков фракций итерационно находить промежуточную точку между начальным и конечным временами удерживания, которая разделит суммарную площадь пика на две равные части. После этого полученное время удерживания можно пересчитать в средневзвешенную температуру кипения фракции по калибровочной зависимости температур кипения от времени удерживания. По данному вопросу

проведены предварительные переговоры с ООО НТФ «БАКС» и достигнута принципиальная договоренность о разработке такой опции на договорной основе. Вопрос за организацией и оплатой работ. Однако представляется необходимым также и включить определение средне-взвешенной температуры кипения в какой-либо нормативный документ, хотя бы в качестве рекомендации или допущения. В противном случае созданная опция будет не востребована большинством аналитиков.

5. Предлагаемая процедура градуировки хроматографов и обработки хроматограмм многокомпонентных углеводородных смесей

Итак, в соответствии с вышеизложенными выкладками и проведенным анализом напрашивается следующая оптимальная процедура градуировки хроматографов и обработки хроматограмм в процессе определения компонентно-фракционных составов многокомпонентных углеводородных смесей, в том числе конденсата нестабильного и дегазированного (а также стабильного), газов сепарации и дегазации.

Процесс начальной градуировки хроматографов должен заключаться в многократном хроматографическом определении площадей пиков стандартных образцов (СО) и последующем расчете по ним и паспортным составам относительных массовых и молярных коэффициентов чувствительности по уравнениям (5), (6), (15) и (16). Компонент, используемый в качестве внутреннего стандарта для расчета относительных коэффициентов чувствительности, должен надежно и стабильно определяться. Представляется оптимальным для газов в качестве него использовать нормальный бутан, для конденсатов – нормальный гексан.

Паспортный состав СО должен быть представлен в двух единицах - молярных и массовых долях. Если он представлен только в молярных, или только в массовых долях, необходимо произвести пересчет известного состава во второй формат, используя справочные величины молярных масс градуировочных компонентов.

По мере выполнения процесса градуировки необходимо систематизировать и анализировать получаемые результаты. Целесообразно не ограничиваться построением таблицы усредненных коэффициентов, а проанализировать тенденции и отклонения, проводить отбраковки и сглаживания, и получить в итоге надежную и достоверную зависимость относительных коэффициентов чувствительности от температур кипения градуировочных компонентов, которую затем и следует использовать при обработке хроматограмм. Формат зависимости градуировочных коэффициентов от температуры кипения принципиального значения не имеет – он может быть представлен в виде интерполяционной таблицы, графика, корреляционного аналитического уравнения.

Процедуры последующих контрольных градуировок должны проводиться периодически для контроля и обеспечения точности выполняемых определений КФС исследуемых и контролируемых газов и конденсатов. При их проведении не следует замыкаться на корректировках ранее полученных коэффициентов – необходимо сопоставлять вновь полученные значения с ранее зафиксированными, анализировать выявленные отклонения и их возможные причины. В том случае, если величины коэффициентов принципиально не поменялись (отклонения от ранее усредненных находятся в допустимых пределах), можно продолжать работу, при необходимости можно подкорректировать ранее полученную зависимость коэффициентов от температур кипения. В противном случае требуется разобраться в причинах значительных изменений – вероятно требуется не просто переградуировка, а более серьезные мероприятия, например, замена колонок и пр.

При построении градуировочных зависимостей целесообразно обращать внимание на тенденции изменений массовых относительных коэффициентов чувствительности по мере роста температур кипения – их значительный рост в высоко-температурной области с большой долей вероятности свидетельствует о неполном испарении соответствующих тяжелых компонентов и фракций. В этом случае необходимо или изменить температурный режим

ввода проб, или, если это невозможно, как минимум контролировать стабильность коэффициентов этих компонентов.

Необходимо отметить возможность ситуации, когда прямая градуировка хроматографа по каким-то причинам невозможна (например, отсутствие СО или проблема с их представительностью), а процесс определения КФС прерывать нельзя. В этих случаях, как временный запасной вариант, допустимо перейти на «теоретические» значения массовых коэффициентов чувствительности, равные 1 для всех углеводородных компонентов и фракций, при этом молярные относительные коэффициенты чувствительности при необходимости следуют пересчитать из «теоретических» массовых по уравнению (21).

Процедура обработки хроматограмм в процессе определений КФС заключается в расчете условных масс и числа молей компонентов и фракций по площадям пиков, интегрированным согласно выполненной разметке по временам удерживания, и относительным молярным и массовым коэффициентам чувствительности с помощью уравнений (1) и (2), с последующей нормализацией полученных количеств на 100% или 1. Коэффициенты чувствительности, как уже неоднократно упомянуто выше, следует определять по заранее подготовленной градуировочной зависимости их значений от температур кипения компонентов стандартного образца. Температуры кипения фракций как по Ткип, так и по ЧАУ, следует определять как среднеарифметические значения их начала и конца кипения (для фракций по Ткип) или как средние значения между температурами кипения нормального алкана данной и предыдущей фракций (для фракций по ЧАУ). Целесообразно, если есть возможность, проводить определения средневзвешенных температур кипения фракций.

Определения КФС данным методом можно выполнять равнозначно в единицах молярной доли, массовой доли или параллельно в единицах молярной и массовой доли в зависимости от назначения получаемой информации.

Примеры обработки хроматограмм с получением КФС в двух форматах фракций по Ткип и по ЧАУ приведены в таблицах 8 и 9. В этих примерах представлены расчеты КФС газа дегазации и дегазированного конденсата в молярных и массовых долях непосредственно по относительным молярным и массовым коэффициентам чувствительности, рассчитанным по зависимости соответствующих коэффициентов от температур кипения нормальных алканов стандартных образцов. По полученным КФС рассчитаны КФС КГН, при этом для его расчета в молярных долях найдены молярные массы ГД и ДК исходя из полученных молярных долей компонентов и молярных масс фракций, вычисленных по зависимости молярных масс нормальных алканов СО от температур их кипения. Температуры кипения фракций найдены как средние арифметические значения.

В заключение необходимо отметить еще один негативный момент предлагаемой процедуры расчета массового состава конденсата пересчетом его из молярного вместо прямого определения по коэффициентам чувствительности. В виду роста молярных масс фракций по мере утяжеления, молярные доли тяжелых фракций существенно ниже их массовых долей. При этом особенность составов конденсатов заключается в экспоненциальном падении долей их фракций по мере роста температур кипения. В результате этих двух обстоятельств, молярные доли достигают порога достоверного определения гораздо раньше, чем массовые, что наглядно видно из таблиц 8 и 9 – уже для фракций свыше C_{14} или температур кипения выше $250^{\circ}C$ их молярные доли становятся ниже 0,005%. В результате требуемого округления, молярные доли большого количества тяжелых фракций значительно потеряют точность, и при пересчете в массовые доли полученный КФС окажется резко искаженным. Во избежание этой ситуации и требуется прямое определение КФС в массовых долях по градуировочным коэффициентам, вместо его пересчета из молярного состава.

Таблица 8 – Пример обработки хроматограмм газа дегазации и дегазированного конденсата с прямым определением их КФС по Ткип в молярных и массовых долях по относительным коэффициентам чувствительности и шивкой КФС КГН в молярных и массовых долях

Компоненты, фракции	Температура кипения, °С	Молярные массы	ГД	Мас.доля 0,4653		Мол.доля 0,6388		ДК	Мас.доля 0,5347		Мол.доля 0,3612		КГН		
				Коэффициенты чувствительности.		Доли компонентов			Коэффициенты чувствительности.		Доли компонентов		Доли компонентов, %		
				Молярные	Массовые	Молярные	Массовые		Молярные	Массовые	Молярные	Массовые	Молярные	Массовые	
Азот		28,0	0,6	2,015	0,971	0,0125	0,0075						0,8010	0,3492	
Углекислота		44,0	0,1	1,709	1,294	0,0021	0,0020						0,1349	0,0924	
Метан	-161,5	16,0	3,8	2,863	0,790	0,1188	0,0407	946,5	4,508	0,839	0,000096	0,000016	7,5912	1,8960	
Этан	-88,6	30,1	7,9	1,610	0,833	0,1396	0,0897	53452,1	3,201	1,117	0,003868	0,001225	9,0582	4,2406	
Пропан	-42,1	44,1	21,9	1,312	0,995	0,3142	0,2962	891775,6	2,062	1,055	0,04156	0,01930	21,5739	14,8125	
Изобутан	-11,7	58,1	11,4	1,019	1,019	0,1272	0,1580	1085435,9	1,610	1,086	0,0395	0,0242	9,5512	8,6451	
Норм.бутан	-0,5	58,1	14,4	1,000	1,000	0,1573	0,1954	2638454,2	1,574	1,062	0,0939	0,0575	13,4394	12,1667	
Изопентан	25,3	72,2	5,8	0,821	1,020	0,0521	0,0804	243789,0	1,240	1,038	0,0683	0,0519	5,7961	6,5156	
Норм.пентан	35,0	72,2	4,6	0,799	0,992	0,0398	0,0614	2889118,5	1,231	1,031	0,0804	0,0611	5,4464	6,1236	
45-60	52,5	79,2	0,6	0,737	0,996	0,0046	0,0078	432841,3	1,115	1,015	0,0109	0,0090	0,6910	0,8457	
60-70	65,8	84,9	2,4	0,686	0,999	0,0177	0,0321	4893473,0	1,021	1,003	0,1129	0,1007	5,2093	6,8765	
70-80	75,4	89,3	0,6	0,654	1,002	0,0041	0,0078	1748045,9	0,970	1,002	0,0383	0,0359	1,6468	2,2852	
80-90	85,9	94,3	0,5	0,623	1,005	0,0037	0,0075	2202828,2	0,924	1,005	0,0460	0,0454	1,8987	2,7772	
90-100	95,6	98,9	0,5	0,594	1,008	0,0033	0,0070	4639694,5	0,881	1,008	0,0923	0,0960	3,5476	5,4602	
100-110	105,2	103,7	0,3	0,567	1,008	0,0021	0,0047	4636646,5	0,841	1,008	0,0881	0,0959	3,3168	5,3461	
110-120	115,4	108,9	0,1	0,539	1,006	0,0005	0,0013	3499121,5	0,799	1,006	0,0632	0,0722	2,3180	3,9222	
120-130	125,4	114,1	0,0	0,512	1,004	0,0001	0,0003	2124745,8	0,759	1,004	0,0364	0,0438	1,3251	2,3576	
130-140	135,2	119,6	0,0	0,484	0,991	0,0000	0,0001	2111265,5	0,717	0,991	0,0342	0,0429	1,2396	2,3019	
140-150	145,4	125,2	0,0	0,455	0,977	0,0000	0,0000	1546337,8	0,674	0,977	0,0236	0,0310	0,8517	1,6587	
150-160	155,5	131,1	0,0	0,435	0,980	0,0000	0,0000	1848358,5	0,645	0,980	0,0269	0,0372	0,9731	1,9878	
160-170	165,4	137,0	0,0	0,425	1,001	0,0000	0,0000	1417457,4	0,631	1,001	0,0202	0,0291	0,7296	1,5575	
170-180	175,3	143,0	0,0	0,415	1,020	0,0000	0,0000	1234562,6	0,615	1,020	0,0172	0,0258	0,6198	1,3821	
180-190	185,4	149,6	0,0	0,397	1,020	0,0000	0,0000	792215,6	0,589	1,020	0,0105	0,0166	0,3809	0,8864	
190-200	195,3	155,9	0,0	0,380	1,019	0,0000	0,0000	850693,4	0,563	1,019	0,0108	0,0178	0,3912	0,9512	
200-210	205,3	162,8	0,0	0,366	1,022	0,0000	0,0000	514213,0	0,542	1,022	0,0063	0,0108	0,2275	0,5766	
210-220	215,4	169,7	0,0	0,351	1,025	0,0000	0,0000	647235,3	0,521	1,025	0,0076	0,0136	0,2750	0,7279	
220-230	225,5	177,1	0,0	0,342	1,042	0,0000	0,0000	345902,3	0,508	1,042	0,0040	0,0074	0,1433	0,3955	
230-240	235,5	184,4	0,0					482515,6	0,495	1,060	0,0054	0,0105	0,1952	0,5613	
240-250	245,5	192,2	0,0					257272,7	0,471	1,049	0,0027	0,0055	0,0990	0,2961	
250-260	255,5	200,0	0,0					309359,2	0,449	1,041	0,0031	0,0066	0,1134	0,3535	
260-270	265,5	208,2	0,0					205683,0	0,435	1,050	0,0020	0,0044	0,0730	0,2369	
270-280	275,5	216,6	0,0					200802,2	0,420	1,055	0,0019	0,0043	0,0688	0,2324	
280-290	285,5	225,3	0,0					161186,5	0,404	1,056	0,0015	0,0035	0,0532	0,1868	
290-300	295,5	234,4	0,0					99881,1	0,394	1,071	0,0009	0,0022	0,0321	0,1174	
300-310	305,5	243,8	0,0					117548,5	0,384	1,087	0,0010	0,0026	0,0369	0,1402	
310-320	315,5	253,6	0,0					88477,9	0,374	1,101	0,0007	0,0020	0,0270	0,1068	
320-330	325,5	263,9	0,0					55840,8	0,356	1,089	0,0004	0,0012	0,0162	0,0667	
330-340	335,5	274,1	0,0					61620,5	0,338	1,075	0,0005	0,0014	0,0170	0,0727	
340-350	345,5	284,5	0,0					50048,1	0,322	1,063	0,0004	0,0011	0,0132	0,0584	
350-360	355,5	296,3	0,0					44800,7	0,313	1,072	0,0003	0,0010	0,0115	0,0527	
360-370	365,5	308,2	0,0					32294,7	0,304	1,080	0,0002	0,0007	0,0080	0,0383	
370-380	375,4	319,9	0,0					35642,2	0,295	1,088	0,0002	0,0008	0,0086	0,0425	
380-390	385,4	331,7	0,0					31534,5	0,286	1,096	0,0002	0,0007	0,0074	0,0379	
390-400	395,4	344,4	0,0					28891,3	0,277	1,103	0,0002	0,0007	0,0065	0,0350	
400-410	405,5	358,4	0,0					31529,7	0,268	1,109	0,0002	0,0007	0,0069	0,0384	
410-420	415,5	372,2	0,0					25069,5	0,260	1,115	0,0001	0,0006	0,0053	0,0307	
420-430	425,5	386,1	0,0					20575,0	0,251	1,121	0,0001	0,0005	0,0042	0,0253	
430-440	435,4	400,6	0,0					20116,6	0,243	1,127	0,0001	0,0005	0,0040	0,0249	
440-450	445,4	416,7	0,0					18938,1	0,235	1,131	0,0001	0,0004	0,0036	0,0235	
450-460	455,4	432,8	0,0					17421,5	0,227	1,136	0,0001	0,0004	0,0032	0,0217	
460-470	465,4	449,0	0,0					14721,3	0,219	1,141	0,0001	0,0003	0,0026	0,0184	
470-480	475,4	467,0	0,0					12891,9	0,216	1,167	0,0001	0,0003	0,0023	0,0165	
480-490	485,4	485,3	0,0					10679,3	0,213	1,195	0,0001	0,0003	0,0019	0,0140	
490-500	495,4	503,6	0,0					6275,9	0,210	1,224	0,0000	0,0002	0,0011	0,0084	
500-510	505,4	523,7	0,0					3449,5	0,206	1,250	0,0000	0,0001	0,0006	0,0047	
510-520	515,4	544,2	0,0					0,0	0,202	1,275	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
520-530	525,4	564,7	0,0					0,0	0,198	1,300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
530-540	535,4	585,2	0,0					0,0	0,195	1,325	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
540-550	545,4	605,7	0,0					0,0	0,191	1,349	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
550-560	555,4	626,2	0,0					0,0	0,187	1,374	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
560-570	565,4	646,7	0,0					0,0	0,183	1,399	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
570-580	575,4	667,2	0,0					0,0	0,179	1,424	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
580-590	585,4	687,6	0,0					0,0	0,176	1,449	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
				Молярная масса				46,79	Молярная масса				95,13		

Таблица 9 – Пример обработки хроматограмм газа дегазации и дегазированного конденсата с прямым определением их КФС по ЧАУ в молярных и массовых долях по относительным коэффициентам чувствительности и шивкой КФС КГН в молярных и массовых долях

Компоненты, фракции	Температура кипения, °С	Молярные массы	ГД	Мас.доля 0,4653		Мол.доля 0,6362		ДК	Мас.доля 0,5347		Мол.доля 0,3638		КГН		
				Коэффициенты чувствительности.		Доли компонентов			Коэффициенты чувствительности.		Доли компонентов		Доли компонентов, %		
				Молярные	Массовые	Молярные	Массовые		Молярные	Массовые	Молярные	Массовые	Молярные	Массовые	
Азот		28,0	0,6	2,015	0,971	0,0125	0,0075						0,7965	0,3492	
Углекислота		44,0	0,1	1,709	1,294	0,0021	0,0020						0,1341	0,0924	
Метан	-161,5	16,0	3,8	2,863	0,790	0,1186	0,0407	2441,4	4,508	0,839	0,000245	0,000042	7,5537	1,8974	
Этан	-88,6	30,1	7,9	1,610	0,833	0,1394	0,0897	49026,3	3,201	1,117	0,003493	0,001122	8,9951	4,2352	
Пропан	-42,1	44,1	21,9	1,312	0,995	0,3137	0,2962	894706,4	2,062	1,055	0,04105	0,01934	21,4530	14,8151	
Изобутан	-11,7	58,1	11,4	1,019	1,019	0,1270	0,1580	1106171,4	1,610	1,086	0,0396	0,0246	9,5207	8,6684	
Норм.бутан	-0,5	58,1	14,4	1,000	1,000	0,1571	0,1954	2617718,8	1,574	1,062	0,0917	0,0570	13,3287	12,1392	
Изопентан	25,3	72,2	5,8	0,821	1,020	0,0520	0,0804	2437898,0	1,240	1,038	0,0673	0,0519	5,7574	6,5124	
Норм.пентан	35,0	72,2	4,6	0,799	0,992	0,0397	0,0614	2888922,2	1,231	1,031	0,0792	0,0610	5,4083	6,1196	
ФракС6	51,9	78,9	2,9	0,739	0,996	0,0237	0,0398	5326582,5	1,120	1,016	0,1327	0,1109	6,3388	7,7830	
ФракС7	83,6	93,2	1,6	0,630	1,005	0,0112	0,0223	8590598,0	0,934	1,005	0,1786	0,1769	7,2116	10,4962	
ФракС8	112,0	107,2	0,5	0,548	1,007	0,0027	0,0063	10227057,0	0,813	1,007	0,1850	0,2110	6,9055	11,5758	
ФракС9	138,2	121,2	0,0	0,475	0,987	0,0001	0,0002	2416513,5	0,705	0,987	0,0379	0,0489	1,3843	2,6244	
ФракС10	162,5	135,3	0,0	0,428	0,995	0,0000	0,0000	5423920,5	0,635	0,995	0,0766	0,1106	2,7883	5,9156	
ФракС11	185,0	149,3	0,0	0,398	1,020	0,0000	0,0000	1858923,5	0,590	1,020	0,0244	0,0388	0,8880	2,0775	
ФракС12	206,1	163,3	0,0	0,364	1,022	0,0000	0,0000	1194936,6	0,540	1,022	0,0144	0,0250	0,5228	1,3386	
ФракС13	225,9	177,4	0,0	0,342	1,043	0,0000	0,0000	845700,3	0,507	1,043	0,0095	0,0181	0,3473	0,9665	
ФракС14	244,5	191,4	0,0					563827,2	0,474	1,050	0,0059	0,0121	0,2163	0,6489	
ФракС15	262,1	205,4	0,0					395774,8	0,440	1,047	0,0039	0,0085	0,1409	0,4541	
ФракС16	278,8	219,5	0,0					256048,0	0,415	1,055	0,0024	0,0055	0,0860	0,2961	
ФракС17	294,7	233,7	0,0					201801,1	0,395	1,070	0,0018	0,0044	0,0645	0,2366	
ФракС18	309,9	248,1	0,0					118196,2	0,380	1,093	0,0010	0,0026	0,0363	0,1416	
ФракС19	324,4	262,7	0,0					85431,8	0,358	1,091	0,0007	0,0019	0,0248	0,1021	
ФракС20	338,2	276,9	0,0					69099,5	0,334	1,071	0,0005	0,0015	0,0187	0,0811	
ФракС21	351,6	291,7	0,0					52621,8	0,317	1,068	0,0004	0,0012	0,0135	0,0616	
ФракС22	364,4	306,8	0,0					45803,4	0,305	1,079	0,0003	0,0010	0,0113	0,0542	
ФракС23	376,7	321,4	0,0					37716,4	0,294	1,089	0,0002	0,0008	0,0090	0,0450	
ФракС24	388,6	335,5	0,0					32735,1	0,283	1,099	0,0002	0,0007	0,0075	0,0394	
ФракС25	400,1	350,8	0,0					27425,8	0,273	1,106	0,0002	0,0006	0,0061	0,0332	
ФракС26	411,1	366,2	0,0					33364,2	0,263	1,113	0,0002	0,0008	0,0071	0,0407	
ФракС27	421,9	381,0	0,0					21873,3	0,254	1,119	0,0001	0,0005	0,0045	0,0268	
ФракС28	432,3	395,5	0,0					20161,5	0,245	1,125	0,0001	0,0005	0,0040	0,0249	
ФракС29	442,3	411,8	0,0					18465,6	0,237	1,130	0,0001	0,0004	0,0035	0,0229	
ФракС30	452,1	427,5	0,0					16541,2	0,230	1,135	0,0001	0,0004	0,0031	0,0206	
ФракС31	461,6	442,8	0,0					14069,0	0,222	1,139	0,0001	0,0003	0,0025	0,0176	
ФракС32	470,8	458,6	0,0					12140,4	0,217	1,153	0,0001	0,0003	0,0021	0,0153	
ФракС33	479,8	475,0	0,0					10359,8	0,214	1,179	0,0000	0,0003	0,0018	0,0134	
ФракС34	488,5	491,0	0,0					7206,9	0,212	1,204	0,0000	0,0002	0,0012	0,0095	
ФракС35	497,0	506,6	0,0					3844,7	0,209	1,229	0,0000	0,0001	0,0007	0,0052	
ФракС36	505,3	523,5	0,0					2162,4	0,206	1,250	0,0000	0,0001	0,0004	0,0030	
ФракС37	513,4	540,1	0,0					0,0	0,203	1,270	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС38	521,3	556,3	0,0					0,0	0,200	1,289	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС39	529,0	572,1	0,0					0,0	0,197	1,309	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС40	536,6	587,6	0,0					0,0	0,194	1,327	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС41	544,0	602,7	0,0					0,0	0,191	1,346	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС42	551,2	617,5	0,0					0,0	0,189	1,364	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС43	558,2	632,0	0,0					0,0	0,186	1,381	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
ФракС44+	565,2	646,2	0,0					0,0	0,183	1,399	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	
				Молярная масса				46,73	Молярная масса				93,91		