

Поскольку во ВНИИМ сосредоточены первичные эталоны в рассматриваемой области измерений параметров ПНГ — Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания [7] и Государственный первичный эталон единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах [8], возможны постановка и решение нескольких метрологических задач: разработка новых методик расчета теплоты сгорания ПНГ с применением газовой хроматографии и аттестация их путем сличения с результатом, полученным прямым калориметрическим методом на эталонном уровне. Однако для реализации измерений ПНГ на эталоне [7] необходимо создать новую эталонную установку, чтобы расширить диапазон измерений объемной энергии сгорания с 50 до 90 МДж/м³, что позволит также разработать метрологическое обеспечение новых газовых калориметров и хроматографов, представляющее собой калибровочные и поверочные газовые смеси с различными диапазонами теплоты сгорания, характерными для разных типов ПНГ.

Л и т е р а т у р а

1. **ГОСТ Р 8.615—2005.** ГСИ. Измерения количества извлекаемой из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования.

2. **Фейгин В. И. и др.** Условия и перспективы развития нефтегазохимии в РФ. Ин-т современного развития [Электрон. ресурс]. www.insor-russia.ru/files/Oil_gas.pdf (дата обращения 25.12.2012 г.).

3. **Ким С.** Сжигать-экспортировать нельзя переработать // Химический журнал. 2011. № 5. С. 20—27.

4. **Коржубаев А. Г., Ламерт Д. А., Эдер Л. В.** Проблемы и перспективы эффективного использования попутного нефтяного газа в России // Бурение и нефть. 2012. № 4. С. 4—7.

5. **Лукин А. В.** О достоверности учета ПНГ. [Электрон. ресурс]. <http://energyland.info/analitic-show-58087> (дата обращения 25.12.2012 г.).

6. **ГОСТ 31371.7—2008.** Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

7. **ГОСТ Р 8.667—2009.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (калориметров сжигания).

8. **ГОСТ 8.578—2008.** ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.

Дата принятия 10.01.2013 г.

681.2.089

Разработка и производство стандартных образцов состава углеводородных смесей для нефтегазовой отрасли

Л. А. КОНОПЕЛЬКО, А. В. КОЛОБОВА, Т. А. ПОПОВА, А. А. ДАЯНОВ

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева, С.-Петербург, Россия, lkonop@b10.vniim.ru

Рассмотрена организация выпуска стандартных образцов (утвержденного типа и предприятия) состава углеводородных смесей; особое внимание уделено их прослеживаемости к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах ГЭТ 154—2011.

Ключевые слова: стандартный образец состава, углеводородные смеси.

The organization issuance of certified reference materials of hydrocarbon mixtures composition having the approved type status and the enterprise certified reference materials further development as the approved type reference materials on their basis is considered. The special attention is paid to the traceability of certified reference materials of hydrocarbon mixtures to the State primary standard of mole fraction units and mass concentration of components in gas media GET 154—2011.

Key words: certified reference material of composition, hydrocarbon mixtures.

За последние несколько лет в связи с подъемом российской нефтехимической промышленности и интенсивным развитием международной системы единства газоаналити-

ческих измерений значительно выросло количество новых измерительных задач в области добычи, переработки и транспортировки нефтепродуктов. Особую роль здесь

сыграло появление новых технологий. Объясняется это тем, что при внедрении любой новой технологии в химической промышленности автоматически возникают новые измерительные задачи для осуществления входного контроля сырья, промежуточного контроля технологических процессов, выходного контроля товарной продукции.

Все это приводит к появлению новых требований к химико-аналитическим измерениям. Так, за последние пять лет в связи с контролем качества природного газа, попутного нефтяного, сжиженных углеводородных газов, появилась необходимость расширения номенклатуры определяемых компонентов в природном газе и диапазона измерений молярной доли основных и примесных компонентов, а также повышения точности их измерений в 1,5—2 раза. Были выполнены работы по замене устаревших стандартов и регламентов новыми и гармонизированными с ИСО и европейскими стандартами для контроля состава и показателей качества природного газа [1—8]; серосодержащих компонентов в природном газе [9]; компонентного состава сжиженных углеводородных газов [10].

Внедрение комплекса этих стандартов повлекло за собой необходимость разработки и организации выпуска новых типов многокомпонентных углеводородных газовых стандартных образцов утвержденного типа (ГСО); создания новых рабочих эталонов на предприятиях Газпрома; организации производства ГСО нового типа.

Основными измерительными задачами при контроле качества продукции нефтегазового комплекса являются: контроль компонентного состава природного и попутного нефтяного газов, сжиженных и жидких углеводородных газов (стабильного и нестабильного конденсатов, широкой фракции легких углеводородов), продукции нефтеперерабатывающих, нефтегазохимических и газоперерабатывающих заводов.

В настоящее время во ВНИИМ совместно с ООО «Мониторинг» разработаны новые типы ГСО состава углеводородных газовых смесей (ГСО 9851—2011, ГСО 9852—2011), имитаторы природного газа (ГСО-ИПГ-1 — ГСО-ИПГ-15), природного магистрального газа (ГСО-ПГМ-2 — ГСО-ПГМ-6), сжиженных углеводородов (ГСО 9386—2009 — ГСО 9390—2009), серосодержащей газовой смеси в метане (ГСО 9554—2010), имитатор состава бензина (стабильного газового конденсата ГСО 10088—2012), нефтяного попутного газа (ГСО 10090—2012), имитаторы нестабильного газового конденсата (ГСО 10086—2012, ГСО 10087—2012), метанола в метане (ГСО 10089—2012). Характеристики стандартных образцов (СО) состава имитаторов бензина (стабильного газового конденсата), имитаторов нестабильного газового конденсата, нефтяного попутного газа, разработанных в 2012 г., представлены в табл. 1—3.

Таблица 1

Метрологические характеристики стандартного образца утвержденного типа состава нестабильного газового конденсата ГСО 10086—2012 (СО-КГН-1)

Компонент	Диапазон значений молярной доли компонента, %
Метан (CH ₄)	1 — 25
Этан (C ₂ H ₆)	1 — 25

Окончание таблицы 1

Компонент	Диапазон значений молярной доли компонента, %
Пропан (C ₃ H ₈)	1 — 25
н-Бутан (C ₄ H ₁₀)	0,5 — 15
2-Метилпропан (C ₄ H ₁₀)	1 — 15
н-Пентан (C ₅ H ₁₂)	1 — 10
2-Метилбутан (C ₅ H ₁₂)	1 — 10
2,2-Диметилпропан (C ₅ H ₁₂)	0,1 — 1,0
н-Гексан (C ₆ H ₁₄)	3 — 10
н-Гептан (C ₇ H ₁₆)	3 — 15
н-Октан (C ₈ H ₁₈)	3 — 15
н-Нонан (C ₉ H ₂₀)	2 — 10
н-Декан (C ₁₀ H ₂₂)	0,5 — 10
н-Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	0,5 — 10
н-Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	0,1 — 10
н-Тридекан (C ₁₃ H ₂₈)	0,1 — 10
Метилциклопентан (C ₆ H ₁₂)*	0,5 — 10
Циклогексан (C ₆ H ₁₂)*	0,5 — 15
Метилциклогексан (C ₇ H ₁₄)*	0,5 — 15
Бензол (C ₆ H ₆)	0,5 — 5
Толуол (C ₇ H ₈)	0,5 — 5
м-Ксилол (C ₈ H ₁₀)	0,5 — 5
Этилбензол (C ₈ H ₁₀)	0,5 — 5
Азот (N ₂)	0,005 — 1,0
Диоксид углерода (CO ₂)	0,05 — 1,0
Доверительные границы погрешности Δ значений молярной доли компонентов в соответствующих диапазонах (P = 0,95)	
диапазон, %	± Δ, %
0,005 — 0,10	0,1X + 0,00026
свыше 0,10 — 1,0	0,065X + 0,005
свыше 1,0 — 10	0,025X + 0,045
свыше 10 — 25	0,011X + 0,19
П р и м е ч а н и е. * — компонент включается в состав по требованию заказчика; X — аттестованное значение молярной доли.	

Таблица 2

Метрологические характеристики стандартного образца утвержденного типа состава стабильного газового конденсата ГСО 10088—2012

Компонент	Диапазон значений массовой доли компонента, %
н-Пентан (C ₅ H ₁₂)	0,010 — 50
2-Метилбутан (C ₅ H ₁₂)	0,010 — 50
н-Гексан (C ₆ H ₁₄)	0,010 — 50
н-Гептан (C ₇ H ₁₆)	0,010 — 50
н-Октан (C ₈ H ₁₈)	0,010 — 50
н-Нонан (C ₉ H ₂₀)	0,010 — 50
н-Декан (C ₁₀ H ₂₂)	0,010 — 50
н-Ундекан (C ₁₁ H ₂₄)	0,010 — 20
н-Додекан (C ₁₂ H ₂₆)	0,010 — 20
н-Тридекан (C ₁₃ H ₂₈)*	0,010 — 20

Окончание таблицы 2

Компонент	Диапазон значений массовой доли компонента, %
н-Тетрадекан (C ₁₄ H ₃₀) [*]	0,010 — 20
н-Пентадекан (C ₁₅ H ₃₂) [*]	0,010 — 20
н-Гексадекан (C ₁₆ H ₃₄) [*]	0,010 — 10
н-Гептадекан (C ₁₇ H ₃₆) [*]	0,010 — 10
н-Октадекан (C ₁₈ H ₃₈) [*]	0,010 — 10
н-Нонадекан (C ₁₉ H ₄₀) [*]	0,010 — 10
Эйкозан (C ₂₀ H ₄₂) [*]	0,010 — 10
Бензол (C ₆ H ₆) [*]	0,0050 — 5
Толуол (C ₇ H ₈) [*]	0,0050 — 5
м-Ксилол (C ₈ H ₁₀) [*]	0,0050 — 5
Доверительные границы погрешности Δ значений массовой доли компонентов в соответствующих диапазонах (P = 0,95)	
диапазон, %	± Δ, %
0,001 — 0,01	0,08X + 0,00004
свыше 0,01 — 0,1	0,05X + 0,0003
свыше 0,1 — 1,0	0,0022X + 0,003
свыше 1,0 — 10	0,008X + 0,017
свыше 10 — 50	0,004X + 0,06

Таблица 3

Метрологические характеристики стандартного образца утвержденного типа состава попутного нефтяного газа ГСО 10090—2012 (СО-ВНИИМ-ГНП-1)

Компонент	Диапазон значений молярной доли компонента, %	Доверительные границы погрешности значений молярной доли (P = 0,95) ± Δ, %
Метан (CH ₄)	10 — 80	0,007X + 0,23
Этан (C ₂ H ₆)	10 — 60	0,007X + 0,23
Пропан (C ₃ H ₈)	0,005 — 30	0,02X + 0,0005
изо-Бутан (C ₄ H ₁₀)	0,005 — 7	0,03X + 0,0004
н-Бутан (C ₄ H ₁₀)	0,005 — 7	0,03X + 0,0004
нео-Пентан (C ₅ H ₁₂)	0,001 — 0,05	0,03X + 0,0004
изо-Пентан (C ₅ H ₁₂)	0,002 — 2	0,05X + 0,0003
н-Пентан (C ₅ H ₁₂)	0,002 — 2	0,05X + 0,0003
н-Гексан (C ₆ H ₁₄)	0,002 — 1,5	0,05X + 0,0003
н-Гептан (C ₇ H ₁₆)	0,002 — 0,6	0,05X + 0,0003
н-Октан (C ₈ H ₁₈)	0,002 — 0,1	0,05X + 0,0003
н-Нонан (C ₉ H ₂₀)	0,002 — 0,025	0,05X + 0,0003
н-Декал (C ₁₀ H ₂₂)	0,002 — 0,01	0,05X + 0,0003
Бензол (C ₆ H ₆)	0,002 — 0,05	0,05X + 0,0003
Толуол (C ₇ H ₈)	0,002 — 0,05	0,05X + 0,0003
Диоксид углерода (CO ₂)	0,01 — 4	0,04X + 0,0008
Азот (N ₂)	0,3 — 25	0,025X + 0,0008
Кислород (O ₂)	0,005 — 2	0,03X + 0,0004
Водород (H ₂)	0,001 — 0,5	0,03X + 0,00008
Гелий (He)	0,001 — 0,5	0,03X + 0,00008

Кроме того, ВНИИМ выпускает широкоформатные СО предприятия (СОП) углеводородных газовых смесей, сжиженных углеводородов, в том числе с сернистыми компонентами, а также СОП имитатора газового конденсата. Также разработаны СОП состава для контроля качества автомобильного бензина, в том числе растворы оксигенатов, бензола в бензине и серосодержащих компонентов в бензине. Все эти СОП в настоящее время проходят процедуру оформления их в качестве ГСО.

Приготовление СО состава углеводородных газовых смесей осуществляется в специализированных баллонах, в том числе в ряде случаев со специализированными внутренними покрытиями, которые обеспечивают стабильность состава и концентраций компонентов в течение гарантийного срока. В табл. 4 приведена информация по типу внутреннего покрытия, применяемому для хранения в баллоне соответствующих компонентов смеси. Хранение углеводородных компонентов системы газ — жидкость осуществляется в специализированных баллонах постоянного давления сифонного (рис. 1) и поршневого (рис. 2) типов. Так, баллоны, ос-

Таблица 4

Характеристики баллонов со специальными внутренними покрытиями

Тип покрытия	Компонент	Молярная доля компонента, ppm
Aculife IV + Aculife III	CO, CO ₂ , O ₂ ,	≥1
	CH ₄ , C ₃ H ₈ ,	≥1
	NO	≥100
	NH ₃	≥30
	SO ₂	≥10
	H ₂ S, N ₂ O	≥1
	SF ₆	≥0,001
	C ₂ H ₅ OH, C ₄ H ₉ OH	
	Природный газ	
	Автомобильные газы	
Aculife III	H ₂ O	—
Quantum	NO ₂	≥10
	NO, NO ₂	<10
Spectra Seal II	SO ₂	≤10
Acuclean	ЛОС (бензол, толуол, ксилолы и др.)	≥10 ⁻³
ВАЛКОН-2	Cl ₂ , HCl	≥5

нащенные сифонными устройствами (V_{нач}, V_{кон} — начальный и конечный объемы), обеспечивают постоянные условия фазового равновесия газ—жидкость при хранении и использовании многокомпонентных смесей на основе углеводородов C₃—C₆, а баллоны с подвижным поршнем обеспечивают однофазное состояние смесей (жидкое) при хранении и использовании многокомпонентных смесей на основе углеводородов C₁—C₄₄ и постоянных газов (азота, диоксида углерода). Кроме того, сжиженные и жидкие углеводородные смеси хранятся в баллонах с двумя горловинами, а смеси жидких углеводородов — в запаянных ампулах, виалах и флаконах.

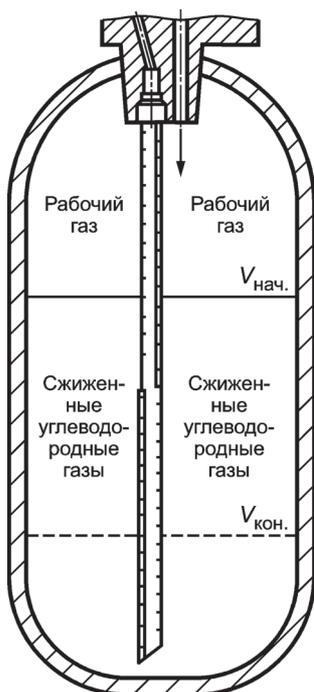


Рис. 1. Специализированный баллон постоянного давления сифонного типа для газовых смесей

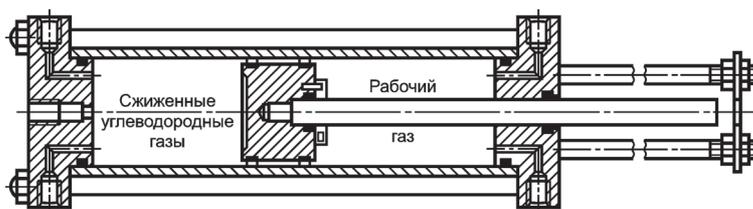


Рис. 2. Специализированный баллон постоянного давления поршневого типа для газовых смесей

Метрологическая прослеживаемость указанных ГСО и СОП состава углеводородных смесей к государственному первичному эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ 154—2011) обеспечивается при помощи эталонов сравнения — газовых смесей в баллонах под давлением, аттестуемых в соответствии с [11]. Передача единицы молярной доли от ГЭТ 154—2011 СО — рабочим эталонам (РЭ) 1-го и 2-го разрядов, применяемым для поверки, градуировки и калибровки рабочих средств измерений, эксплуатируемых на предприятиях нефтегазовой отрасли, также обеспечивается в соответствии с [11]. На рис. 3 представлена действующая в настоящее время локальная поверочная схема для комплекса измерительных задач, охватывающих выпуск ГСО состава имитирующего природного газа и нефтяного попутного газов, магистрального природного газа, отбензиненного сухо-

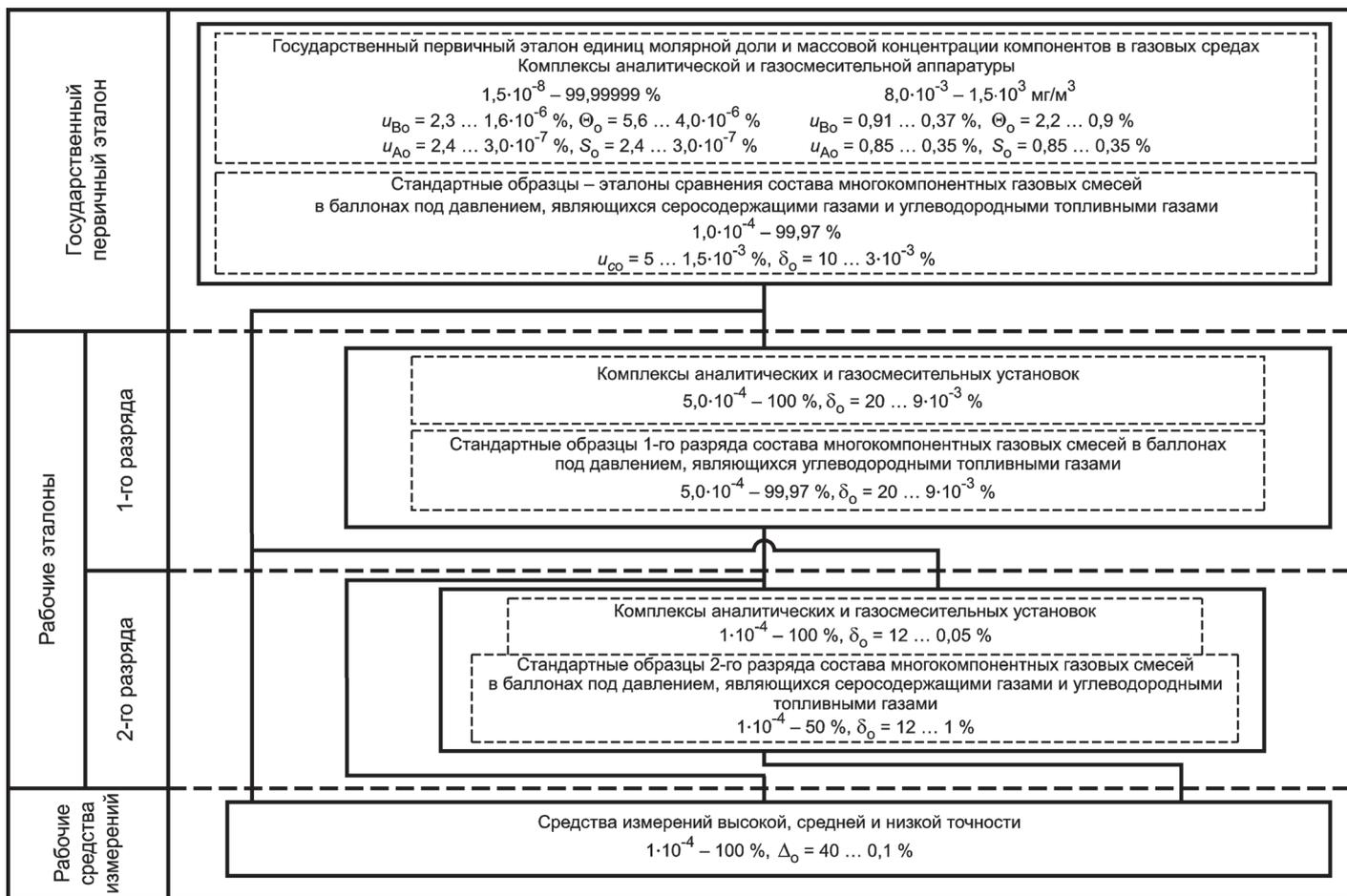


Рис. 3. Локальная поверочная схема для средств измерений молярной доли серосодержащих компонентов и углеводородных топливных газов

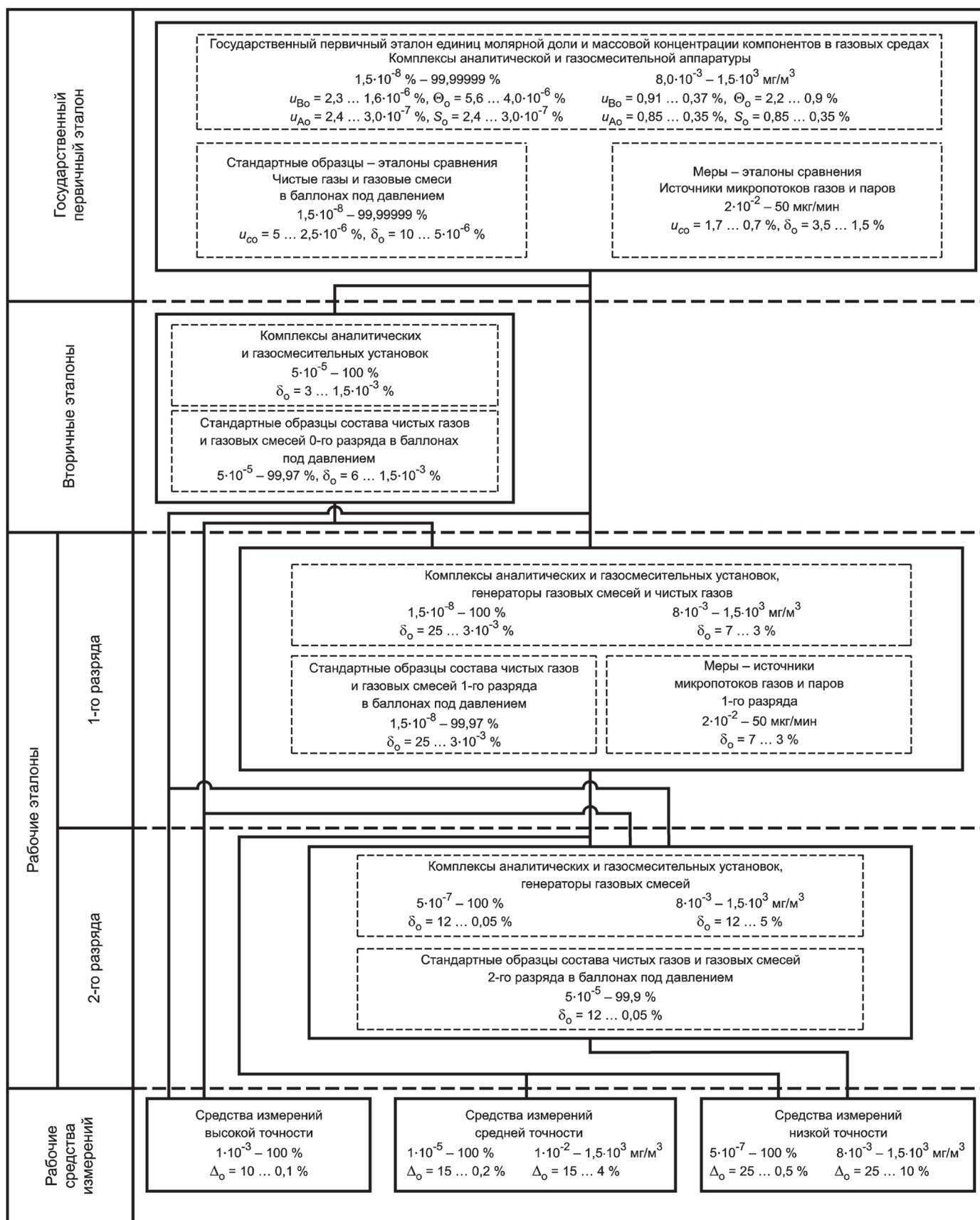


Рис. 4. Проект новой государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых средах

го газа, сжиженных углеводородов и серосодержащих компонентов в смеси и т. д. Указанные в локальной поверочной схеме диапазоны доверительных погрешностей являются минимальными и максимальными доверительными погрешностями значений молярной доли для различных определяемых компонентов в различных СО, являющихся как эталонами сравнения, так и РЭ 1-го и 2-го разрядов. При передаче единицы молярной доли СО от более высокоразрядных образцов или эталонов сравнения соотношение погрешностей между ними должно быть не более 1:2. В случае передачи единицы молярной доли СО от эталонов сравнения при использовании аттестованной методики (метода) измерений на основе компарирования образцов с соответствующими образцами — эталонами сравнения допускаются соотношения погрешностей 1:1,5.

Для обеспечения поверки потоковых хроматографов, функционирующих на предприятиях Газпрома созданы РЭ 1-го разряда — аналитические комплексы, при помощи которых аттестуются СО состава природного газа магистрального (ГСО-ПГМ).

Государственная поверочная схема [11] была введена в действие в 2008 г. В связи с этим для приведения в соответствие с требованиями к новым типам ГСО состава углеводородных смесей, в том числе сжиженных и жидких углеводородов, а также с требованиями к исходным чистым веществам, в настоящее время проводятся работы по актуализации (корректировке и уточнению) поверочной схемы [11]:

области применения государственной поверочной схемы;

расширения диапазона измерений молярной доли различных компонентов для государственного первичного эталона, вторичных эталонов и РЭ 1-го и 2-го разрядов;

состава государственного первичного эталона ГЭТ 154—2011; метрологических характеристик СО состава газовых смесей с учетом специальных многокомпонентных газовых смесей;

номенклатуры эталонов сравнения и соотношения погрешностей, реализуемых в данной государственной поверочной схеме.

На рис. 4 представлен проект новой государственной поверочной схемы, включающий все новые измерительные задачи, в том числе в нефтегазовой области.

Дальнейшее развитие метрологического обеспечения нефтехимических и газохимических производств требует расширения номенклатуры типов ГСО, а также широкой номенклатуры исходных чистых органических веществ. При этом большинство этих органических веществ при нормальных условиях являются жидкостями. Задача аттестации исходных чистых жидких углеводородов будет решаться при помощи государственного первичного эталона единицы массовой доли органических компонентов [12], ввод в действие которого запланирован на 2014 г.

Л и т е р а т у р а

1. **ГОСТ 31371.1—2008 (ИСО 6974—1:2000)**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 1. Руководство по проведению анализа.

2. **ГОСТ 31371.2—2008 (ИСО 6974—2:2001)**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 2. Характеристики измерительной системы и статистические оценки данных.

3. **ГОСТ 31371.3—2008 (ИСО 6974—3:2000)**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 3. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов до С8 с использованием двух насадочных колонок.

4. **ГОСТ 31371.4—2008 (ИСО 6974—4:2000)**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 4. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов С1—С5 и С6+ в лаборатории и с помощью встроенной измерительной системы с использованием двух колонок.

5. **ГОСТ 31371.5—2008 (ИСО 6974—5:2000)**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 5. Определение азота, диоксида углерода и углеводородов С1—С5 и С6+ в лаборатории и при непрерывном контроле процесса с использованием трех колонок.

6. **ГОСТ 31371.6—2008 (ИСО 6974—6:2002)**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 6. Определение водорода, гелия, кислорода, азота, диоксида углерода и углеводородов С1—С8 с использованием трех капиллярных колонок.

7. **ГОСТ 31371.7—2008**. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов.

8. **ГОСТ 31369—2008 (ИСО 6976:1995)**. Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на основе компонентного состава.

9. **ГОСТ Р 53367—2009**. Газ горючий природный. Определение серосодержащих компонентов хроматографическим методом.

10. **ГОСТ Р 54484—2011**. Газы углеводородные сжиженные. Методы определения углеводородного состава.

11. **ГОСТ 8.578—2008**. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах.

12. **ГОСТ Р 8.735.0—2011**. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения.

Дата принятия 10.01.2013 г.