Открытое акционерное общество «ГАЗПРОМ»

Общество с ограниченной ответственностью

«Научно-исследовательский институт природных газов и

газовых технологий - Газпром ВНИИГАЗ»

На правах рукописи

04201350238

Лапина Мария Сергеевна

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТЕХНОЛОГИЯХ

ОЧИСТКИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ФРАКЦИЙ

Специальность: 05.17.07 - Химическая технология топлива и высокоэнергетических

веществ

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва 2012 г.

ВВЕДЕНИЕ 6

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 10

Глава 1 Литературный обзор. Методы определения серосодержащих соединений в сырье и продукции газовой отрасли.. 11

1.1 Сравнение газохроматографических детекторов применительно к

определению серосодержащих соединений 12

1.2 Методы определения серосодержащих соединений в пробах газа

сепарации и попутного нефтяного газа 16

1.2.1 Химические и другие (кроме газохроматографических)

методы 16

1.2.2 Газохроматографические методы 18

1.3 Методы определения серосодержащих соединений в сжиженных

углеводородных газах и широкой фракции легких углеводородов 22

1.4 Методы определения серосодержащих соединений в стабильном

газовом конденсате 26

1.5 Определение серосодержащих соединений в нестабильном газовом

конденсате с предварительным разгазированием пробы 29

Резюме к главе 1 37

Глава 2 Определение серосодержащих соединений в пробах газа сепарации и попутного нефтяного газа 39

2.1 Аппаратура и материалы 39

2.2 Отбор проб газа сепарации и попутного нефтяного газа 40

2.3 Определение примесей серосодержащих соединений в газе

сепарации и попутном нефтяном газе 43

2.3.1 Оптимизация принципиальной схемы газохро¬

матографического тракта и режима хроматографического анализа для определения серосодержащих соединений 43

2.3.2 Проведение газохроматографического анализа и расчет

концентраций серосодержащих соединений 49

2.4 Определение высокой концентрации сероводорода в газе сепарации

и попутном нефтяном газе 54

2.4.1 Оптимизация экспериментальных условий одновременного газохроматографического определения углеводородных компонентов и неорганических газов (в том числе высоких концентраций сероводорода) 54

2.4.2 Расчет концентрации определяемых компонентов 60

2.5 Определение серосодержащих соединений в газе сепарации и попутном нефтяном газе 65

2.5.1 Результаты определения серосодержащих соединений в

пробах попутного нефтяного газа, отобранных на предприятиях ОАО «Оренбургнефть» 65

2.5.2 Сравнение результатов определения сероводорода в газе

сепарации, полученных методом газовой хроматографии и методом йодометрического титрования по ГОСТ 22387.2-97 68

2.5.3 Метрологические показатели определения серосодержащих

соединений 69

2.5.4 Результаты определения серосодержащих соединений в

пробах газа сепарации и попутного нефтяного газа 69

Резюме к главе 2 73

Глава 3 Определение серосодержащих соединений в пробах нестабильного газового конденсата без их предварительного разгазирования 75

3.1 Аппаратура и материалы 76

3.2 Отбор проб нестабильного газового конденсата 78

3.3 Основные принципы прямой подачи проб нестабильного газового

конденсата в газовый хроматограф под давлением 81

3.3.1 Хроматографические дозаторы 81

3.3.2 Прямая подача проб нестабильного газового конденсата в

газовый хроматограф под давлением 83

3.4 Оптимизация условий хроматографического определения

серосодержащих соединений в пробах нестабильного газового конденсата 86

3.5 Блок-схемы анализаторов для определения серосодержащих

соединений в нестабильном газовом конденсате с вводом пробы под давлением 92

3.6 Градуировка хроматографа и проведение анализа 96

3.6.1 Градуировка по компонентам, определяемым с помощью

пламенно-фотометрического детектора 96

3.6.2 Градуировка по компонентам, определяемым с помощью

детектора по теплопроводности 99

3.7 Определение серосодержащих соединений в нестабильном газовом

конденсате 102

3.7.1 Сравнение результатов определения серосодержащих

соединений при вводе проб нестабильного газового конденсата в хроматограф под давлением и при проведении предварительного разгазирования проб 102

3.7.2 Метрологические показатели определения серосодержащих

соединений 104

3.7.3 Результаты определения серосодержащих соединений в

пробах нестабильного газового конденсата 104

Резюме к главе 3 108

Глава 4 Определение серосодержащих соединений в легких углеводородных фракциях и стабильном газовом конденсате 110

4.1 Аппаратура и материалы 110

4.2 Унификация российской и международной нормативной базы,

посвященной оценке качества жидкой углеводородной продукции 111

4.3 Отбор проб широкой фракции легких углеводородов, сжиженных

углеводородных газов, стабильного газового конденсата 116

4.4 Определение серосодержащих соединений в пробах широкой

фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах, стабильного газового конденсата 117

4.4.1 Сущность методики определения серосодержащих

соединений в легких углеводородных фракциях и стабильном газовом конденсате 117

4.4.2 Градуировка хроматографа и экспериментальные условия

проведения анализа 119

4.5 Результаты определения серосодержащих соединений в широкой

фракции легких углеводородов, сжиженных углеводородных газах, стабильном газовом конденсате 123

Резюме к главе 4 135

Выводы 137

Литература 139

Публикации автора по теме диссертации 147

Нормативные документы (стандарты и рекомендации ОАО «Газпром»), разработанные с участием диссертанта 148

Приложение А Свидетельство об аттестации методики определения серосодержащих соединений в попутном нефтяном газе 150

Приложение Б Свидетельство об аттестации методики определения серосодержащих соединений в газе сепарации 152

Приложение В Свидетельство об аттестации методики определения серосодержащих соединений в нестабильном газовом конденсате 154

Приложение Г Свидетельство об аттестации методики определения серосодержащих соединений в сжиженных углеводородных газах, широкой фракции легких углеводородов, стабильном газовом конденсате 158

выводы

1. Установлены условия и предложены методы газохроматографического определения широкого спектра примесей индивидуальных серосодержащих соединений (сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода, меркаптанов CH3SH - C4H9SH, органических сульфидов и дисульфидов, а также производных тиофена) в углеводородном сырье и легких углеводородных фракциях.

2. Расширение спектра определяемых серосодержащих примесей явилось научной предпосылкой разработки способов надежного аналитического контроля технологических потоков Оренбургского газоперерабатывающего и гелиевого заводов, а также Астраханского газоперерабатывающего завода. При использовании разработанных методик анализа впервые изучен детальный состав легких и среднелетучих ССС в легких углеводородных фракциях данных предприятий.

3. Экспериментально установлено, что в процессе демеркаптанизации СУГ на Оренбургском ГПЗ происходит их неконтролируемое загрязнение диалкилсульфидами и диалкилдисульфидами. Это приводит к существенному ухудшению экологических свойств товарных продуктов и снижению их качества по показателю «массовая доля общей серы»; предложены рекомендации для повышения эффективности технологии очистки.

4. Предложены подходы и критерии для оптимизации условий адсорбционной очистки широкой фракции легких углеводородов Оренбургского гелиевого завода от серосодержащих соединений до уровня, отвечающего требованиям мировых стандартов.

5. Предложен метод, обеспечивающий одновременное определение

примесей индивидуальных серосодержащих соединений (от 0,00010 до 0,50 % масс.) в попутном нефтяном газе и газе сепарации в присутствии высоких концентраций сероводорода (до 30 % мол.). Полученная

информация необходима для обоснования технологических решений по очистке и извлечению ценных углеводородных продуктов из серосодержащего попутного нефтяного и газа сепарации.

6. Установлено, что ввод пробы нестабильного газового конденсата (до 10 МПа) в газовый хроматограф под давлением обладает существенными преимуществами при определении легких и среднелетучих серосодержащих соединений. Показано, что прямой (без разгазирования) анализ проб НТК позволяет сократить длительность определения индивидуальных серосодержащих соединений в 5-8 раз при одновременном повышении сходимости и точности результатов анализа.

Разработанные методики анализа сырья и легких углеводородных фракций метрологически аттестованы Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС») и положены в основу стандартов ОАО «Газпром», а также внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений